

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-372820

(43)Date of publication of application : 26.12.2002

(51)Int.Cl.

G03G 15/01
 G03G 5/05
 G03G 5/08
 G03G 9/083
 G03G 9/087
 G03G 9/09
 G03G 9/10
 G03G 15/08

(21)Application number : 2001-179606

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 14.06.2001

(72)Inventor : IIDA HAGUMU

KASHIWA TAKAAKI

KONDO KATSUMI

KANBAYASHI MAKOTO

KAMITAKI TAKAAKI

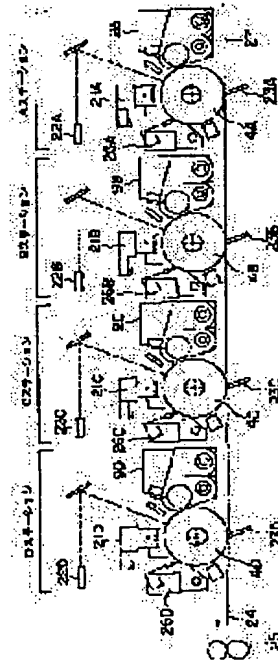
MIKURIYA YUJI

(54) IMAGE FORMING METHOD AND IMAGE FORMING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide such an image forming method and image forming device which are capable of enhancing color reproducibility and satisfying image densities when low-potential development is performed at a high speed.

SOLUTION: An a-Si photoreceptor is used for a black station and OPC photoreceptors are used for color stations in a tandem type image forming method, in which the following conditions are set: The a-Si photoreceptor: The absolute value of the surface potential 300 to 450 V, an SD gap 100 to 500 μ m, a developing sleeve is 1.1 to 4.0 times the circumferential speed of the photoreceptor. The OPC photoreceptors: The absolute value of the surface potential 500 to 800 V, an SD gap 350 to 800 μ m, the developing sleeves are 1.1 to 4.0 times the circumferential speed of the photoreceptors. The grain size of toners 4 to 10 μ m, the grain size of carriers 10 to 80 μ m, the softening point of the black toners 90 to 115° C, the softening point of the color toners 85 to 110° C, the softening point of the black toners is higher by 5° C than the softening point of the color toners. The coloring power of the black toners 1.0 to 1.8.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

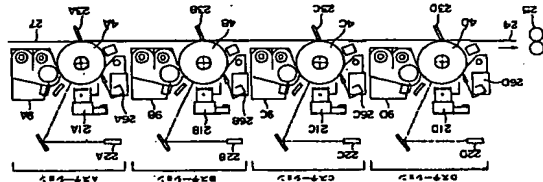
(11) 特許出願公開番号	
特 許 2002-372820	
(P2002-372820A)	
(43) 公開日	平成14年12月26日 (2002.12.26)

(51) IntCl ⁷	G03G 15/01	FI	テフコト [*] (参考)
		G03G 15/01	J 2H005
	111		111A 2H030
	113		113Z 2H068
	114		114B 2H077
	5/05	5/05	
審査請求	未請求	請求項の数28	OL (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特 許 2001-179506 (P2001-179506)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社
(22) 出願日	平成13年6月14日 (2001.6.14)	(72) 発明者	飯田 青 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	稲 孝明 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(74) 代理人	100085006 井 理士 世良 和 昭 (外2名)

(54) 【発明の名称】 画像形成方法及び画像形成装置

(57) 【要約】
【課題】 高速で且つ低電位現像を行った場合においても、色再現性に優れ、画像濃度を満足できると、画像形成方法及び画像形成装置を提供する。
【解決手段】 タンデム型画像形成方法において、ブラックステージョンに a-Si 感光体を用い、カラーステージョンに OPC 感光体を用い、以下の条件とする。
a-Si 感光体：表面電位絶対値 300～450V、SD 電圧 100～500μm、現像スリープは感光体の周速比 1.1～4.0 倍。
OPC 感光体：表面電位絶対値 500～800V、SD 電圧 350～800μm、現像スリープは感光体の周速比 1.1～4.0 倍。
トナー粒径 4～10μm、キャリア粒径 10～80μm、ブラックトナーの軟化点 90℃～115℃、カラートナーの軟化点 85℃～110℃、ブラックトナーの軟化点がカラートナーの軟化点より 5 度以上高い、ブラックトナーの着色力 1.0～1.8。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第 1 の画像形成ユニットで形成された第 1 のトナー画像を転写材へ転写させ、第 2 の画像形成ユニットで形成された第 2 のトナー画像を第 1 のトナー画像を有する転写材へ転写させ、第 3 の画像形成ユニットで形成された第 3 のトナー画像を第 1 及び第 2 のトナー画像を有する転写材へ転写させ、第 4 の画像形成ユニットで形成された第 4 のトナー画像を第 1、第 2 及び第 3 のトナー画像を有する転写材へ転写させ、第 1、第 2、第 3 及び第 4 のトナー画像を有する転写材を加熱加圧定着手段へ搬送し、加熱加圧定着をおこなって、転写材にフルカラー画像又はマルチカラー画像を形成させる画像形成方法であって、(A) 第 1 の画像形成ユニットにおける第 1 の画像形成は、(i) 有機光導電層を有する第 1 の感光体を帯電する第 1 の帯電工程、第 1 の露光工程、第 1 の現像スリープを用いる第 1 の現像工程を少なくとも含む、(ii) 第 1 の感光体は直径が 20～80mm であり、第 1 の帯電工程において現像スリープと対向する感光体の現像傾斜が絶対値で 500～800V に帯電された後に、第 1 の露光工程による露光により静電荷が第 1 の感光体に形成され、(iii) 第 1 の現像工程において、第 1 のトナー及び第 1 の磁性キャリアを含む二成分系現像剤が第 1 の現像スリープ上で磁気ブラシを形成し、(iv) 第 1 の感光体と第 1 の現像スリープとは、最小間隔が 350～800μm になるように設置されており、(v) 第 1 の現像スリープは、第 1 の感光体の周速の 1.1～4.0 倍の周速で回転しながら、二成分系現像剤の磁気ブラシにより第 1 の静電荷像を現像して、第 1 のトナー画像を第 1 の感光体に形成し、(B) 第 2 の画像形成ユニットにおける第 2 の画像形成は、(i) 有機光導電層を有する第 2 の感光体を帯電させる第 2 の帯電工程、第 2 の露光工程、第 2 の現像スリープを用いる第 2 の現像工程を少なくとも含む、(ii) 第 2 の感光体は直径が 20～80mm であり、第 2 の帯電工程において現像スリープと対向する感光体の現像傾斜が絶対値で 500～800V に帯電された後に、第 2 の露光工程による露光により第 2 の静電荷像が第 2 の感光体に形成され、(iii) 第 2 の現像工程において、第 2 のトナー及び第 2 の磁性キャリアを含む二成分系現像剤が第 2 の現像スリープ上で磁気ブラシを形成し、(iv) 第 2 の感光体と第 2 の現像スリープとは、最小間隔が 350～800μm になるように設置されており、(v) 第 2 の現像スリープは、第 2 の感光体の周速の 1.1～4.0 倍の周速で回転しながら、二成分系現像剤の磁気ブラシにより第 2 の静電荷像を現像して、第 2 のトナー画像を第 2 の感光体に形成し、(C) 第 3 の画像形成ユニットにおける第 3 の画像形成は、(i) 有機光導電層を有する第 3 の感光体を帯電させる第 3 の帯電工程、第 3 の露光工程、第 3 の現像スリープを用いる第 3 の現像工程を少なくとも含む、(ii) 第 3 の感光体は直径が 20

(2)

～80mm であり、第 3 の帯電工程において現像スリープと対向する感光体の現像傾斜が絶対値で 500～800V に帯電された後に、第 3 の露光工程による露光により第 3 の静電荷像が第 3 の感光体に形成され、(iii) 第 3 の現像工程において、第 3 のトナー及び第 3 の磁性キャリアを含む二成分系現像剤が第 3 の現像スリープ上で磁気ブラシを形成し、(iv) 第 3 の感光体と第 3 の現像スリープとは、最小間隔が 350～800μm になるように設置されており、(v) 第 3 の現像スリープは、第 3 の感光体の周速の 1.1～4.0 倍の周速で回転しながら、二成分系現像剤の磁気ブラシにより第 3 の静電荷像を現像して第 3 のトナー画像を第 3 の感光体に形成し、(D) 第 4 の画像形成ユニットにおける第 4 の画像形成は、(i) アモルファスシリコン又は非晶質シリコン層を有する第 4 の感光体を帯電させる第 4 の帯電工程、第 4 の露光工程、第 4 の現像スリープを用いる第 4 の現像工程を少なくとも含む、(ii) 第 4 の感光体は直径が 20～80mm であり、第 4 の帯電工程において現像スリープと対向する感光体の現像傾斜が絶対値で 300～450V に帯電された後に、第 4 の露光工程による露光により第 4 の静電荷像が第 4 の感光体に形成され、(iii) 第 4 の現像工程において、第 4 のトナーを含む一成分系現像剤が用いられ、(iv) 第 4 の感光体と第 4 の現像スリープとは、最小間隔が 100～500μm になるように設置されており、(v) 第 4 の現像スリープは、第 4 の感光体の周速の 1.1～4.0 倍の周速で回転しながら一成分系現像剤により第 4 の静電荷像を現像して第 4 のトナー画像を第 4 の感光体に形成し、(E) 第 1 のトナー、第 2 のトナー、第 3 のトナーは、相互に色調が相違しており、且つ、非磁性イエロートナー、非磁性マゼンタトナー、非磁性シアントナーからなるグループから選択され、第 4 のトナーは、磁性ブラックトナーからなり、(a) 非磁性イエロートナー、非磁性マゼンタトナー、非磁性シアントナー及び磁性ブラックトナーは負荷電性を有し、それぞれのトナーの重量平均粒径が 4.0～10.0μm であり、(b) 二成分系現像剤の磁性キャリアの 50% 体積平均粒径が 10～80μm であり、(c) イエロートナーの軟化点を TmY、マゼンタトナーの軟化点を TmM、シアントナーの軟化点を TmC、ブラックトナーの軟化点を TmB としたとき、TmY、TmM、TmC がそれぞれ 85～110℃であり、TmB が 90～115℃であり、且つ、TmB が TmY、TmM、TmC の最大の値より 5℃以上高く、(d) 転写材上の未定着トナー量 (M/S) を M/S=0.5mg/cm² としたときの一回定着後の画像濃度を D0.5 とし、ブラックトナーの画像濃度 (D0.5) を D0.5B としたとき、D0.5B が 0.5～1.5 となる着色力を有することを特徴とする画像形成方法。

50 【請求項 2】 前記非磁性イエロートナーは、シイエ

(3)

- イ・ビグメントイエロー (C.I.Pigment Yellow) 7
4、93、97、109、128、151、154、1
55、166、168、180及び185からなるグル
ープから選択されるイエロー顔料を少なくとも含有する
ことを特徴とする請求項1記載の画像形成方法。
- 【請求項3】 前記非磁性マゼンタトナーは、キナクリ
ドン系の顔料、または、シ・アイ・ビグメントレ
ッド (C.I.Pigment Red) 48：2、57：1、58：
2、または、シ・アイ・ビグメントレッド (C.I.Pig
ment Red) 5、31、146、147、150、18
4、187、238、245、または、シ・アイ・ビ
グメントレッド (C.I.Pigment Red) 185、265か
らなるグループから選択されるマゼンタ顔料を少なく
も含有することを特徴とする請求項1または2記載の画
像形成方法。
- 【請求項4】 前記非磁性シアントナーは、Cu-フタ
ロシアン顔料、または、Al-フタロシアン顔料を
少なくとも含有することを特徴とする請求項1～3のい
ずれか一項記載の画像形成方法。
- 【請求項5】 前記磁性ブラックトナーは、少なくとも
マグネタイトを含有することを特徴とする請求項1～4
のいずれか一項記載の画像形成方法。
- 【請求項6】 前記第1～第3の感光体は正又は負帯電
の有機光導電層を有する感光体であり、前記第4の感光
体は、正又は負帯電のアモルファスシリコン又は非晶質
シリコン層を有する感光体であることを特徴とする請求
項1記載の画像形成方法。
- 【請求項7】 第1～第3の感光体は正帯電の有機光導
電層を有する感光体であり、前記第4の感光体は負帯電
のアモルファスシリコン又は非晶質シリコン層を有する
感光体であり、イメージ露光にて潜像形成を行うこと
を特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の画像形
成方法。
- 【請求項8】 第1～第3の感光体は負帯電の有機光導
電層を有する感光体であり、前記第4の感光体は負帯電
のアモルファスシリコン又は非晶質シリコン層を有する
感光体であり、イメージ露光にて潜像形成を行うことを
特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の画像形
成方法。
- 【請求項9】 前記第1～第4のトナーは、有機金属化合
物を含含有しており、該有機金属化合物は負荷電制剤で
あることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記
載の画像形成方法。
- 【請求項10】 前記二成分系現像剤の磁性キャリアの
50％体積平均粒径が20～70μmであることを特徴
とする請求項1記載の画像形成方法。
- 【請求項11】 前記第1～4のトナーは、ポリエステ
ルを主成分とする結着剤層からなることを特徴とする請
求項1記載の画像形成方法。
- 【請求項12】 前記ポリエステルは融点が2～50m

4

- g KOH/gであることを特徴とする請求項11に記載
の画像形成方法。
- 【請求項13】 前記第1～4のトナーは、ガラス転移
温度 (T_g) が50～70℃であることを特徴とする請
求項1～11のいずれか一項に記載の画像形成方法。
- 【請求項14】 転写材上の未定着トナー量 (M/S)
をM/S=0.5mg/cm²としたときの一回定着後
の画像濃度をD0.5とし、イエロートナーの画像濃度
(D0.5)をD0.5Y、マゼンダトナーの画像濃度
(D0.5)をD0.5M、シアントナーの画像濃度
(D0.5)をD0.5C、ブラックトナーの画像濃度
(D0.5)をD0.5Bkとしたとき、D0.5Y、
D0.5M、D0.5Cがそれぞれ1.0～1.8、D
0.5Bkが0.5～1.5となる着色力を有し、且つ
D0.5Y、D0.5M、D0.5Cの最大値 (D0.
5max) と最小値 (D0.5min) の差が0～0.
5であることを特徴とする請求項1～13のいずれか一
項に記載の画像形成方法。
- 【請求項15】 第1の画像形成ユニットで形成された
第1のトナー画像を転写材へ転写させ、第2の画像形成
ユニットで形成された第2のトナー画像を第1のトナー
画像を有する転写材へ転写させ、第3の画像形成ユニ
ットで形成された第3のトナー画像を第1及び第2のトナ
ー画像を有する転写材へ転写させ、第4の画像形成ユニ
ットで形成された第4のトナー画像を第1、第2及び第
3のトナー画像を有する転写材へ転写させ、第1、第
2、第3及び第4のトナー画像を有する転写材を加圧加
圧定着手段へ搬送し、加圧加圧定着をおこなって、転写
材にフルカラー画像又はマルチカラー画像を形成させ
る画像形成装置であって、(A) 第1の画像形成ユニ
ットは、(i) 有機光導電層を有する第1の感光体、第1の
帯電手段、第1の露光手段、第1の現像スリーブを有す
る第1の現像手段を少なくとも具備しており、(ii) 第
1の感光体は直径が20～80mmであり、第2の帯電
手段により、現像スリーブと対向する感光体の現像領域
が絶対値で500～800Vに帯電された後に、第1の
露光手段による露光により静電荷が第1の感光体に形
成され、(iii) 第1の現像手段は、第1のトナー及び
第1の磁性キャリアを含む二成分系現像剤を有してい
り、該二成分系現像剤が第1の現像スリーブ上で電気プ
ラシを形成し、(iv) 第1の感光体と第1の現像スリ
ーブとは、最小間隔が350～800μmになるように設
置されており、(v) 第1の現像スリーブは、第1の感
光体の周速の1.1～4.0倍の周速で回転しながら、
二成分系現像剤の電気プラシにより第1の静電荷を現
像して、第1のトナー画像を第1の感光体に形成し、
(B) 第2の画像形成ユニットは、(i) 有機光導電層
を有する第2の感光体、第2の帯電手段、第2の露光手
段、第2の現像スリーブを有する第2の現像手段を少な
くとも具備しており、(ii) 第2の感光体は直径が20

(4)

5

- ～80mmであり、第2の帯電手段により現像スリ
ーブと対向する感光体の現像領域が絶対値で500～800
Vに帯電された後に、第2の露光手段による露光により
第2の静電荷が第2の感光体に形成され、(iii) 第
2の現像手段は、第2のトナー及び第2の磁性キャリア
を含む二成分系現像剤を有しており、該二成分系現像剤
が第2の現像スリーブ上で電気プラシを形成し、(iv)
第2の感光体と第2の現像スリーブとは、最小間隔が3
50～800μmになるように設置されており、(v)
第2の現像スリーブは、第2の感光体の周速の1.1～
4.0倍の周速で回転しながら、二成分系現像剤の電気
プラシにより第2の静電荷を現像して第2のトナー画
像を第2の感光体に形成し、(C) 第3の画像形成ユニ
ットは、(i) 有機光導電層を有する第3の感光体、第
3の帯電手段、第3の露光手段、第3の現像スリーブを
有する第3の現像手段を少なくとも具備しており、(i
i) 第3の感光体は直径が20～80mmであり、第3
の帯電手段により、現像スリーブと対向する感光体の現
像領域が絶対値で500～800Vに帯電された後に、
第3の露光手段による露光により第3の静電荷が第3
の感光体に形成され、(iii) 第3の現像手段は、第3
のトナー及び第3の磁性キャリアを含む二成分系現像剤
を有しており、該二成分系現像剤が第3の現像スリ
ーブ上で電気プラシを形成し、(iv) 第3の感光体と第3の
現像スリーブとは、最小間隔が350～800μmにな
るように設置されており、(v) 第3の現像スリ
ーブは、第3の感光体の周速の1.1～4.0倍の周速で回
転しながら、二成分系現像剤の電気プラシにより第3の
静電荷を現像して第3のトナー画像を第3の感光体に
形成し、(D) 第4の画像形成ユニットは、(i) アモ
ルファスシリコン又は非晶質シリコン層を有する第4の
感光体、第4の帯電手段、第4の露光手段、第4の現像
スリーブを有する第4の現像手段を少なくとも具備して
おり、(ii) 第4の感光体は直径が20～80mmであ
り、第4の帯電手段により、現像スリーブと対向する感
光体の現像領域が絶対値で300～450Vに帯電され
た後に、第4の露光手段により静電荷が第4の感光体
に形成され、(iii) 第4の現像手段は、第4のトナ
ーを含む二成分系現像剤を有し、(iv) 第4の感光体と
第4の現像スリーブとは、最小間隔が100～500μ
mになるように設置されており、(v) 第4の現像スリ
ーブは、第4の感光体の周速の1.1～4.0倍の周速
で回転しながら一成分系現像剤により第4の静電荷を
現像して第4のトナー画像を第4の感光体に形成し、
(E) 第1のトナー、第2のトナー、第3のトナーは、
相互に色相が相違しており、且つ、非磁性イエロートナ
ー、非磁性マゼンタトナー、非磁性シアントナーからな
るグループから選択され、第4のトナーは、磁性ブラック
トナーからなり、(a) 非磁性イエロートナー、非磁
性マゼンタトナー、非磁性シアントナー及び磁性ブラック

6

- クトナーは負帯電性を有し、それぞれのトナーの重量平
均粒径が4.0～10.0μmであり、(b) 二成分系
現像剤の磁性キャリアの50％体積平均粒径が10～8
0μmであり、(c) イエロートナーの軟化点をTm
Y、マゼンダトナーの軟化点をTmM、シアントナーの
軟化点をTmC、ブラックトナーの軟化点をTmBkと
したとき、TmY、TmM、TmCがそれぞれ85～1
10℃であり、TmBkが90～115℃であり、且
つ、TmBkがTmY、TmM、TmCの最大であり、
り5℃以上高く、(d) 転写材上の未定着トナー量 (M
/S) をM/S=0.5mg/cm²としたときの一回
定着後の画像濃度をD0.5とし、ブラックトナーの画
像濃度 (D0.5) をD0.5Bkとしたとき、D0.
5Bkが0.5～1.5となる着色力を有することを特
徴とする画像形成装置。
- 【請求項16】 前記非磁性イエロートナーは、シ・
アイ・ビグメントイエロー (C.I.Pigment Yellow) 7
4、93、97、109、128、151、154、1
55、166、168、180及び185からなるグル
ープから選択されるイエロー顔料を少なくとも含有す
ることを特徴とする請求項15記載の画像形成装置。
- 【請求項17】 前記非磁性マゼンタトナーは、キナク
リドン系の顔料、または、シ・アイ・ビグメントレ
ッド (C.I.Pigment Red) 48：2、57：1、58：
2、または、シ・アイ・ビグメントレッド (C.I.Pig
ment Red) 5、31、146、147、150、18
4、187、238、245、または、シ・アイ・ビ
グメントレッド (C.I.Pigment Red) 185、265か
らなるグループから選択されるマゼンタ顔料を少なく
も含有することを特徴とする請求項15または16記載
の画像形成装置。
- 【請求項18】 前記非磁性シアントナーは、Cu-フ
タロシアン顔料、または、Al-フタロシアン顔料
を少なくとも含有することを特徴とする請求項15～1
7のいずれか一項記載の画像形成装置。
- 【請求項19】 前記磁性ブラックトナーは、少なく
もマグネタイトを含有することを特徴とする請求項15
～18のいずれか一項に記載の画像形成装置。
- 【請求項20】 前記第1～第3の感光体は正又は負帯
電の有機光導電層を有する感光体であり、前記第4の感
光体は、正又は負帯電のアモルファスシリコン又は非晶
質シリコン層を有する感光体であることを特徴とする請
求項15記載の画像形成装置。
- 【請求項21】 第1～第3の感光体は正帯電の有機光
導電層を有する感光体であり、前記第4の感光体は正帯
電のアモルファスシリコン又は非晶質シリコン層を有す
る感光体であり、バックスキャン露光にて潜像形成を行
うことを特徴とする請求項15～19のいずれか一項に
記載の画像形成装置。
- 【請求項22】 第1～第3の感光体は負帯電の有機光

(6)

7

導電層を有する感光性であり、前記第4の感光性は負荷電のアモルファスシリコン層又は非晶質シリコン層を有する感光性であり、イメーブル露光にて潜像形成を行うことを特徴とする請求項15～19のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項23】 前記第1～4のトナーは有機金属化合物を含有しており、該有機金属化合物は負荷電断絶剤であることを特徴とする請求項15～22のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項24】 前記二成分系現像剤の磁性キャリアの50％体積平均粒径が20～70μmであることを特徴とする請求項15記載の画像形成装置。

【請求項25】 前記第1～4のトナーはポリエステルを主成分とする結晶樹脂からなることを特徴とする請求項15記載の画像形成装置。

【請求項26】 前記ポリエステルは酸価が2～50mg KOH/gであることを特徴とする請求項25に記載の画像形成装置。

【請求項27】 前記第1～4のトナーはガラス転移温度(T_g)が50～70℃であることを特徴とする請求項15～26のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項28】 転写材上の未定着トナー量(M/S)を $M/S = 0.5 \text{ mg/cm}^2$ としたときの一回定着後の画像濃度をD0.5とし、イエントナーの画像濃度(D0.5)をD0.5Y、マゼンダトナーの画像濃度(D0.5)をD0.5M、シアントナーの画像濃度(D0.5)をD0.5C、ブラックトナーの画像濃度(D0.5)をD0.5Bとしたとき、D0.5Y、D0.5M、D0.5Cがそれぞれ1.0～1.8、D0.5Bが0.5～1.5となる着色力を有し、且つD0.5Y、D0.5M、D0.5Cの最大値(D0.5max)と最小値(D0.5min)の差が0～0.5であることを特徴とする請求項15～27のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザービームフルカラープリンタ、フルカラー複写機等に用いる画像形成方法及び画像形成装置に関するものであり、特に高速フルカラー画像形成において、感光性劣化防止、耐久安定性に優れた画像形成方法及び画像形成装置に関するものである。

【0002】 【従来の技術】 感光性は、有機系、無機系の2種類に大別される。

【有機光導電体(OPC)】 電子写真感光体の光導電材料として、近年種々の有機光導電材料の開発が進み、特に電荷発生層と電荷輸送層を併置した機能分離型感光体は既に実用化され複写機やレーザービームプリンタに搭載されている。

8

【0003】 しかしながら、これらの感光体は一般的に耐久性が低い事が1つの大きな欠点であると考えられた。耐久性としては、感度、残留電位、帯電性、画像ぼけ等の電子写真特性面の耐久性及び信頼による感光性表面の摩耗や引剥き傷き等の機械的耐久性に大別され、いずれも感光体の寿命を決定する大きな要因となっている。

【0004】 この内、電子写真特性面の耐久性、特に画像ぼけに関しては、コロナ帯電器から発生するオゾン、NO_x等の活性物質により感光体表面層に含有される電荷輸送物質が劣化する事が原因である事が知られている。

【0005】 また機械的耐久性に関しては、感光層に対して紙、ブレード/ローラ等のクリーニング部材、トナー等が物理的に接触して損傷する事が原因である事が知られている。

【0006】 電子写真特性面の耐久性を向上させるためには、オゾン、NO_x等の活性物質により劣化されにくい電荷輸送物質を用いることが重要であり、酸化電位の高い有機輸送物質を選択する事が知られている。また、機械的耐久性を上げるためには、紙やクリーニング部材による損傷に耐えるために、表面の潤滑性を上げ表面を小さくする事、トナーのフィリング特性等を防止する為に表面の親水性をよくすることが重要であり、フック凝集樹脂粉体、フック凝集樹脂、ポリオレフィン系樹脂粉体等の清材を表面層に配合することが知られている。しかしながら、表面層が著しく小さくとなるとオゾン、NO_x等の活性物質により生成した吸湿性物質が感光体表面に堆積し、その結果として表面抵抗が下がり、表面電荷が横方向に移動し、画像のぼけ(画像流れ)を生ずるという問題がある。

【無機光導電体：アモルファスシリコン系感光体(a-Si)】 電子写真において、感光体における感光層を形成する光導電材料としては、高感度で、S/N比[光電流(I_p)/暗電流(I_d)]が高く、照射する電磁波のスペクトル特性に適合した吸収スペクトルを有すること、使用時光応答性が早く、所望の暗低抗値を有すること、使用時において人体に対して無害であること等の特性が要求される。特に、専事機としてオフィスで用いられる画像形成装置内に組み込まれる画像形成装置用感光体の場合には、上記の使用時における無公害性は重要な点である。この様な点に優れた性質を示す光導電材料に水素化アモルファスシリコン(以下、「a-Si:H」と表記する)があり、例えば、特公昭60-35059号公報には画像形成装置用感光体としての応用が記載されている。

【0007】 a-Si:Hを用いた画像形成装置用感光体は、一般的には、導電性支持体を50℃～400℃に加熱し、気态支持体上に真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプロセッシング法、熱CVD法、光CVD法、プラズマCVD法(以下、「PCVD法」と称する)等の

(6)

9

成膜法によりa-Siからなる光導電層を形成する。なかでもPCVD法、すなわち、原料ガスを直流または高周波あるいはマイクロ波グロー放電によって分解し、支持体上にa-Si堆積膜を形成する方法が好ましいものとして実用に付されている。

【0008】 また、特開昭54-83746号公報においては、導電性支持体と、ハロゲン原子を構成要素として含むa-Si(以下、「a-Si:X」と表記する)光導電層からなる画像形成装置用感光体が提案されている。当該公報においては、a-Siにハロゲン原子を1～40原子%含有させることにより、耐酸性が高く、画像形成装置用感光体の光導電層として良好な電気的、光学的特性を得ることができるとしている。

【0009】 また、特開昭57-11556号公報には、a-Si堆積膜で構成された光導電層を有する光導電部材の、暗低抗値、光感度、光応答性等の電気的、光学的、光導電的性質及び耐湿性等の使用環境特性、さらには経時的安定性について改善を図るため、シリコン原子を母体としたアモルファス材料で構成された光導電層上に、シリコン原子及び炭素原子を含む非光導電性のアモルファス材料で構成された表面層を設ける技術が記載されている。

【0010】 更に、特開昭60-67951号公報には、アモルファスシリコン、炭素、酸素及び酸素を含有してなる透光絶縁性オーバーコート層を覆う感光体1号公報には、表面層として、シリコン原子と炭素原子と41～70原子%の水素原子を構成要素として含む非晶質材料を用いる技術が記載されている。

【0011】 さらに、特開昭57-158650号公報には、水素を10～40原子%含有し、赤外吸収スペクトルの2100cm⁻¹と2000cm⁻¹の吸収ピークの吸収係数比が0.2～1.7であるa-Si:Hを光導電層に用いることにより高感度で低抵抗な画像形成装置用感光体が得られることが記載されている。

【0012】 一方、特開昭60-95551号公報には、アモルファスシリコン感光体の画像品質向上のために、感光体表面近傍の湿度を30～40℃に維持して帯電、露光、現像および転写といった画像形成行程を行うことにより、感光体表面での水分の吸着による表面抵抗の低下とそれに伴って発生する画像流れ(高湿度流れ)を防止する技術が開示されている。

【0013】 これらの技術により、画像形成装置用感光体の電気的、光学的、光導電的性質及び使用環境特性が向上し、それに伴って画像品質も向上してきた。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】 近年、オフィスのネットワークの拡大、情報の多様化が広がり、プリンタ、複写機に付いてもカラー化が進んできている。特に情報量の拡大に伴い、フルカラープリンタ、フルカラー複

(6)

10

写機の更なる高速化が求められている。しかしながら、白黒画像は依然多くの需要がある。そのため、用途に合わせて、カラー機、白黒機を使い分け使用し、用途に合わせて複写機及びプリンタが存在し多くのスペースを占有している。そのためオフィスの省スペース化のためには、フルカラー画像及び白黒画像を1台で取ることのできる機材が求められている。

【0015】 カラー機及び白黒機を1台にするためには、白黒画像の高生産性、高耐久性、高安定性、低ブリントコストと高画質、高品位なフルカラー画像の高生産性、高安定性を両立することができ画像形成方法が必要とされている。

【0016】 従来、フルカラー複写機用の増像担持体である感光体にはOPC(有機感光体)が広く用いられてきている。しかしながらOPCは硬度が低く、割れ発生するため、高速機になるに従い感光体の交換頻度が増えたりしている。そのため、OPCを用いた高速の複写機の検討に伴いは、硬度を上げて割れを防止し、高速化に対応する検討等が行われてきている。

【0017】 一方、a-Si感光体を用いた画像形成装置においては、硬度が高いため、ドラム割れによる感光体の交換頻度を低く抑えることができる。また、ドット再現性が高く、特に感色トナーとの組み合わせの場合においては、高画質なコピーが得られるという利点がある。

【0018】 これら感光体の特徴及び利点を最大限に生かし、OPCを用いた二成分現像方式によってイエロー、マゼンダ、シアンの画像形成を行い、a-Si感光体を用いた一成分現像方式によってブラックの画像形成を行う高速フルカラー画像形成方法及び画像形成装置を提供することが本発明の課題である。

【0019】

【課題を解決するための手段】 本発明は上述の課題を解決するものであり、本発明によると、タンデム型フルカラー方式複写機において、OPCを用いた二成分現像方式によってイエロー、マゼンダ、シアンの画像形成を行い、a-Si感光体を用いた一成分現像方式によってブラックの画像形成を行うことにより、白黒画像の高生産性、高耐久性、高安定性と高画質、高品位なフルカラー画像の高生産性、高安定性を両立することのできるフルカラー画像形成方法及び装置が実現できることを見出した。

【0020】 即ち本発明は、第1の画像形成ユニットで形成された第1のトナー画像を転写材へ転写させ、第2の画像形成ユニットで形成された第2のトナー画像を第1のトナー画像を有する転写材へ転写させ、第3の画像形成ユニットで形成された第3のトナー画像を第1及び第2のトナー画像を有する転写材へ転写させ、第4の画像形成ユニットで形成された第4のトナー画像を第1、第2及び第3のトナー画像を有する転写材へ転写させ、

(g)

51

明の画像形成方法に關して説明するが、これは本發明を
 なんら限定するものではない。

【0024】図1は本發明の画像形成方法を實施した画
 像形成装置であつて、電子写真方式フルカラー機の一つ
 の實施の形態の略略構成図である。

は、フルカラー画像のそれぞれイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの画像を形成する画像形成ユニットを示すがステーションの色印については一切問わない。以下

【0026】それぞれのステーションにおいて、画像形成は次のように行われる。

【0027】まず、感光性である感光ドラム44を回転自在に設け、帯電手段である一次帯電装置21で該感光ドラム44を一様に帯電し、次に、露光手段である、例えばレーザーのような発光素子22によって情報信号を露光して静電潜像を形成し、現像装置9を有する現像手段である、現像装置9で現像してトナー画像を形成させる。次に該トナー画像は、転写帯電装置23により転写紙搬送シート27より搬送された転写紙24に転写される。

【0028】転写紙24は各ステーションでイエロー、トナー像、マゼンタトナー像、シアントナー像、ブラックトナー像が順に重ね転写される。

【0029】この4色の各トナー像が得られた転写紙24は、加熱加圧定着手段である定着装置25で熱と圧力により湿色及び定着され、フルカラー像として装置外に排出される。また、感光ドラム4上の転写残トナーはクリーニング装置26により除去される。

【0030】本発明においては、上述のようにOPCの感光体を用いるカートナー画像形成ユニットとa-Si感光体を用いるブラクettナー画像形成ユニットからなるタンデム型フルカラー複写機を提供するものである。タンデム型フルカラーシステムを用いることにより、感光体の移動速度（プロセススピード）を大きくすることなく、且つ小型化可能な、高速のフルカラーシステムを構成することができる。

【0031】また、1つの感光ドラムの固定現像係数に比べて減衰による各現像装置位置（現像傾度）での電位差が小さいため、濃度制御を行いやすい。また、大径の感光ドラムを用いる時の再転写による濃度ダウン、ボソという問題や、大径ドラム製造上の問題点である特性むらを排除することができ、

＜１＞本発明におけるカラートナー画像形成ユニット
上述のようにイエロー、マゼンタ、シアンのカラートナー
画像を形成する画像形成ユニットにおいては、感光体
として有機光導電層を有する感光体（以下、「OPC感
光体」という）が用いられる。

05

(10)

17

り大きい周速で回転する場合、現像装置内でのシェアが大きくなり、トナー、磁性キャリアとも劣化が激しくなり、連続使用後の濃度ダウンが顕著に現れる傾向がある。

【００３８】本発明におけるカラーマトナ－画像形成ユニットに用いるＯＰＣ感光体について以下に説明する。

(a) 本発明におけるOPC感光体
本発明で用いるOPC感光体は、基板とその上に設けられ、
有る樹脂層を有し、基板から最も離れた樹脂層として、
架橋構造を有する保護層を設けることが好ましい。タン
デム型の画像形成装置のガラナード画像形成ユニット
の感光体として該OPC感光体を用い、ブラックトナー
で画像形成ユニットの感光体としてアルムナシリコー
ンで画像形成ユニットの感光体としてアルミニウム、
形成装置を提供でき、OPC感光体の基板としては、
アルミニウム、ステンレス等の導電性金属などが挙げら
れる。OPC感光体に用いられる有機光導電層は、通常
よい。

【0039】保護層は異質性のある熱可塑性樹脂または硬化性の樹脂及び材料、さらにはそれらの混合物から形成される。電気的特性を維持するために電荷移動材料の含有量を調整し、また機械的特性を向上させるために有機・無機の微粒子等を加えることもできる。熱可塑性樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアラレートなどが挙げられる。

【0040】硬化性の樹脂としては、有機の反応性基を有するモノマーやオリゴマー、複数の反応性基を有するポリマーが挙げられ、金属アルコキシドやオルギダシリン酸等のポリケイ酸反応を利用して挙げられるものも存在し、硬化性の材料としては、不飽和二重結合を有するエチレン性二重結合基としてアクリル基やビニル基、またエポキシ基、イソシアネート、水酸基、フェノール性水酸基、アミノ基、メルカプト基、メタリン、アルコキシラン等を有する化合物が挙げられ、硬化には熱や紫外線、電子線などの各種硬化法が用いられ、硬化を促進するために、各種硬化剤を添加することも有効である。

【0041】電気伝導性を維持するために用いられる電荷移動材料としては、トリアリールアミン系化合物、ヒドランゾン化合物、スチルベン化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、トリアリルメタン系化合物及びピアゾール系化合物などが挙げられる。

【0042】電気特性を維持するために用いられる低抵抗調整材料としては導電性金属酸化物微粒子、導電性高分子、イオン性界面活性剤、金属塩など各種塩類等が挙げられる。

無阻礙金剛堅固物化約子として、硫酸、硝酸、鹼化、酸化、タ

81

ン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、スズをドーパした酸化インジウム、アンチモンをドーパした酸化スズ及び酸化インジウムなどの微粒子の中から1種または2種以上と混合して用いることができる。表面滑り性を付与する目的で、四フッ化エチレン樹脂、三フッ化エチレン樹脂、六フッ化エチレン樹脂、ペンタフルオロベンゼン樹脂、フッ化ビニル樹脂、シリコン樹脂、二フッ化エチレン樹脂、シリコン樹脂と並びこれらとの共重合体のなかから1種あるいは2種以上を適宜選択して、添加し、分散することができる。俟て、硬化防止性及び耐候性を向上させる目的でカップリング剤種及び硬化防止剤種との添加量を加えてもよい。

【0043】保護層を設ける方法としては、成形用のインクジェットヘッドとして使用する際には、既に成形方法、例えば射出成形、モールディング法、射出成形法を使用して衣類型模として用いられる。また、溶媒を使用して塗布により皮膜が形成されてもよく、本発明の組成物を好適な溶媒に溶解した後、バー塗布、スピンコーティング、ディップ塗布、ローテッド塗布、アプリケーター塗布、ゾルバースローコーティング法、グラビールコーテイング法、スプレー塗布法、静電塗布法、カーテンコーティングなどの周知の塗布方法によって形成されてもよい。またスパッタリングやプラズマCVD法によりケイ素、炭素、フッ素などを含有する無機保護層を形成することも可能である。

保護層の厚は、好ましくは $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下より好ましくは $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0044】有機光導電層と保護層の間に平滑性や耐入性を向上する目的で中間層を設けてもよい。中間層に用いる接着樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアリレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリブタジエン共重合体、スチレン-アクリル共重合体、セルロース、カゼイン及びゼラチンなどと混合される。また、中間層の厚みは、好ましくは、0.01〜0.1mm、より好ましくは0.1〜3mmである。また、中間層にはこの他に酸化防止剤、導電性材料、紫外線吸収剤、防曇剤等添加してもよい。

40 【0045】これらの有機光導電層、表面層、必要により中間層を積層し、正帯電又は負帯電のOPC感光体を作成する。

(b) 本発明におけるカラーマトナー用現像装置は、カラー画像形成ユニットにおいて用いる現像装置は、気圧ラシを構成する二成分系現像方式であれば特に制限はなく、通常の現像装置を用いることができる。

【0046】図5に、カラー画像形成ユニットに用いる
 画像装置の一例を示す。

【0047】図5において、感光ドラム4と対向して配
置された現像装置9は、現像容器8、現像剤搬送手段と

50 置された現像装置9は、現像容器8、現像剤搬送手段と

(11)

19

しての現像スリッパ3、現像剤の溜り部5を規制する現像剤返し部材1、及び現像剤の超高規制部材としてのプレート2を有している。現像装置9の内部は垂直方向に延在する隔壁6によって現像室(第1室)13と槽弁室(第2室)14とに区画され、隔壁6の上方は開放されている。現像室13及び槽弁室14には、非磁性のカラータナーと磁性キャリアを含む二成分系現像剤が収容されており、現像室13で余分となった二成分系現像剤は槽弁室14側に回収される。

【0048】現像室13及び槽弁室14には、それぞれ第1及び第2槽弁スクリーン11、12が配置されている。

【0049】現像装置9の現像室13は、感光ドラム4に対面した現像領域に相当する位置が開孔しており、この開口部に一部露出するようにして現像スリッパ3が回転可能に配置されている。現像スリッパ3は非磁性材料で構成され、現像動作時には図示矢印方向に回転し、その内部には磁界発生手段である磁石(マグネットローラ)10が固定されている。現像スリッパ3はプレート2によって厚膜規制にされた二成分系現像剤の現像を規制し、感光ドラム4と対向する現像領域で現像剤を感光ドラム4に供給して潜像を現像する。現像効率が向上させるために、現像スリッパ3には電源15から、例えば直流電圧に交流電圧が重畳された現像バイアス電圧が印加される。

【0050】現像装置9は、上記構成により、槽弁スクリーン11、12によって現像スリッパ3の表面に供給された二成分系現像剤を、マグネットローラ10の磁力にて磁気ブラジの状態で保持し、これを現像スリッパ3の回転に基づいて感光ドラム4との対向部(現像領域)に搬送すると共に、現像剤返し部材1及びプレート2で、磁気ブラジを想切りして現像領域に搬送される現像剤量を適正に維持する。

【0051】更に説明すると、このような現像装置のマグネットローラ10は、5極構成からなり、現像室槽弁スクリーン11で規制された現像剤は、汲み上げのため現像用磁極(汲み上げ板)N2の磁力で拘束され、現像スリッパ3の回転により現像剤溜り部5へ搬送される。現像剤溜り部5は現像剤返し部材1で規制され、安定した現像剤を拘束するために、ある一定以上の磁気密度を有する搬送用磁極(カット板)S2で十分に拘束し、そして磁気ブラジを形成しつつ搬送される。次いで、プレート2、即ち、超高規制部材2で磁気ブラジを想切りして現像剤量を適正にし、搬送用磁極N1で搬送される。更に、現像室S1で現像形成装置本体側に設けられたバイアス電源15を介して現像スリッパ3に印加及び/またはは交互電界の重畳されたバイアス電圧が印加され、現像スリッパ3上のトナーが感光ドラム4の静電潜像側に移動され、露光電極像は、トナー像として顕像化される。カラータナー画形成ユニットにおいて用いている露光装置は、通

20

常のものを用いることができる。カラータナー画形成ユニットには、図1に示すようにその他、転写常電装置等の転写手段、クリーニング装置等が具備されることも好ましく、これらも通常の画像形成装置に用いられるものを使用することができる。

【0052】本発明におけるブラククトナー画形成ユニット<2>は本発明におけるブラククトナー画形成ユニット<1>と同様に、ブラククトナー画を形成する画像形成ユニットにおいては、感光体としてアモルファスシリコンは非晶質シリコン層を有する感光体(以下、「a-Si感光体」という)が用いられ、現像工程は、現像剤として磁性ブラククトナーを含む一成分密性現像剤を用いる一成分系現像方式が行われる。

【0052】ブラククトナー画の画像形成ステージョンにおいて、直径が20〜80mmのa-Si感光体を用い、帯電工程において現像スリッパと対向する感光体の現像領域を絶対値で300〜450Vに帯電させる。

【0053】感光体径が20mmより小さい場合、帯電幅が制限を受ける傾向がある。感光体上の表面電位(帯電電位)は帯電器能力、高圧リークを考えると、十分な帯電電位を与え、高圧のフルカラー複写機への展開において、高画質な画像を得ることができないことがある。また、現像スリッパとのニアが小さくなるため、現像領域が下がり、濃度の低下を招きやすいため、感光体の径が80mmより大きい場合、帯電電位は十分に得られ、濃度は十分に得られるが、転写時において、前の画像形成ユニットで形成された転写厚上のトナー像またはトナーの一部が感光体に再転写し易くなる。そのため、トナー消滅量アップ、転写時ボン抜け等が発生しやすい。さらに、大径の感光体を用いる場合装置の大型化してしまうという欠点もある。

【0054】a-Si感光体の帯電については、現像スリッパと対向する現像領域での感光体の表面電位の絶対値が300〜450Vであることが望ましい。表面電位が300Vより小さい場合、画像濃度を十分に得ることができない傾向がある。450Vより大きい場合、一成分の現像方式において、感光体の電位ムラによる濃度むら、ドラムゴースト等の感光体の欠陥を倍い易くなるため、画像欠陥が発生し易くなる傾向にあるため好ましくない。

【0055】本発明では、ブラククトナーの画像形成ユニットは感光体と現像スリッパとの最小間隙が100〜500μmになるように設置し、且つ現像スリッパを感光体の周速の1.1〜4.0倍の周速で回転させる。磁性ブラククトナーの一成分密性現像剤が磁気ブラジを形成することにより現像を行うことによって、感光体表面へのトナーの転写が発生せず、画像濃度が十分に得られ、トナー劣化に関しても有効であり、且つ、ドットの間隔が一定となり、現像剤を安定して得ることができる。また、感光体と現像スリッパとの最小間隙(SDギャップ)が100μmより小さい場合、間隙でのシェアが

50

(12)

21

大きくなり、その結果、感光体上に転写がおきく。逆に500μmより大きい場合、トナー飛散距離が長くなりトナーがドラムに到達できにくくなり十分な画像濃度を得ることができない。

【0056】本発明におけるブラククトナー画形成ユニットに用いるa-Si感光体について以下に説明する。

(a) 本発明におけるa-Si感光体
図2は、本発明におけるa-Si感光体の層構成を説明するための模式的構成図である。

【0057】図2(a)に示すa-Si感光体1100は、感光体用としての導電性支持体1101の上に、感光層1102が設けられている。該感光層1102はa-Si:H、Xからなり光導電性を有する光導電層1103で構成されている。

【0058】図2(b)は、本発明の画像形成装置用感光体の他の層構成を説明するための模式的構成図である。図2(b)に示す画像形成装置用感光体1100は、感光体用としての導電性支持体1101の上に、感光層1102が設けられている。該感光層1102はa-Si:H、Xからなり光導電性を有する光導電層1103と、アモルファスシリコン系表面層1104とから構成されている。

【0059】図2(c)は、本発明の画像形成装置用感光体の他の層構成を説明するための模式的構成図である。図2(c)に示す画像形成装置用感光体1100は、感光体用としての導電性支持体1101の上に、感光層1102が設けられている。該感光層1102はa-Si:H、Xからなり光導電性を有する光導電層1103と、アモルファスシリコン系表面層1104と、アモルファスシリコン系電荷注入阻止層1105とから構成されている。

【0060】図2(d)は、本発明の画像形成装置用感光体のさらに他の層構成を説明するための模式的構成図である。図2(d)に示す画像形成装置用感光体1100は、感光体用としての導電性支持体1101の上に、感光層1102が設けられている。該感光層1102は光導電層1103を構成するa-Si:H、Xからなる電荷発生層1106ならびに電荷輸送層1107と、アモルファスシリコン系表面層1104とから構成されている。

【0061】a-Si:Hを用いた画像形成装置用感光体は、一般的には、導電性支持体を50〜400℃に加熱し、該支持体上に真空蒸着法、スパッタリング法、イオンPVD法(以下、熱CVD法、光CVD法、プラズマCVD法、熱CVD法と称する)等の成膜法によりa-Siからなる光導電層を形成する。なかでもPVD法、すなわち、原料ガスを直流または高周波あるいはマイクロ波グロー放電によって分解し、支持体上にa-Si堆積膜を形成する方法が好適である。

22

【0062】本発明において使用される導電性支持体としては、導電性でも電気絶縁性であってもよい。導電性支持体としては、Al、Feなどの周知の金属、およびこれらの合金、例えばステンレス等が挙げられる。また、合成樹脂のフィルムまたはシート、ガラス、セラミック等の電気絶縁性支持体の少なくとも感光層を形成する側の表面を導電処理した支持体も用いることができる。

【0063】本発明に於いて使用される導電性支持体1101の形状は平滑表面あるいは凹凸表面の両形状または形状無縁ペレット状でもよい。

【0064】特にレーザ光などの可干渉光を用いて像記録を行う場合には、可視画像において現れる、いわゆる干渉縞模様による画像不良をより効果的に解消するために、帯電キャリアの減少が実質的にない範囲で導電性支持体1101の表面に凹凸を設けてもよい。支持体1101の表面に設けられる凹凸は、特開昭60-168156号公報、特開昭60-178457号公報、特開昭60-225854号公報等に記載された公知の方法により作成される。

【0065】また、レーザ光などの可干渉光を用いた場合の干渉縞模様による画像不良をより効果的に解消する別の方法として、帯電キャリアの減少が実質的にない範囲で導電性支持体1101の表面に複数の球状微跡を有する凹凸形状を設けてもよい。即ち、導電性支持体1101の表面が画像形成装置用感光体1100に要求される解像度よりも微小な凹凸を有し、しかも凹凸は、複数の球状微跡のみによるものである。導電性支持体1101の表面に設けられる複数の球状微跡のみによる凹凸は、特開昭61-231561号公報に記載された公知の方法により作成される。

【0066】又、レーザ光等の可干渉光を用いた場合の干渉縞模様による画像不良をより効果的に解消するに別の方法として、感光層1102内、或いは図1102の下側に光吸収層等の干渉防止層或いは傾斜を設けてもよい。

【0067】本発明に於いて、その目的を効果的に達成するために導電性支持体1101上、必要に応じて下引層(不図示)上に形成され、感光層1102の一部を構成するのが好ましい光導電層1103は真空成膜法、あるいは直流放電CVD法等、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、光CVD法、熱CVD法などの数々の薄膜堆積法によって形成することができる。これらの薄膜堆積法は、製造条件、設備本投資下の負荷程度、製造規模、作成される画像形状に所望される特性等の要因によって適宜

50

31

られる。
[0117] 本発明におけるブラックトナーは、負帯電性の磁性トナーであり、一部分磁性現像剤として用いられる。

[0118] 本発明において、ブラックトナーの軟化点(TmBk)が90〜115℃であり、イエロー、マゼンダ、シアンの軟化点(それぞれTmY、TmM、TmC)がそれぞれ85〜110℃であり、且つTmBkがTmY、TmM、TmCの最大のものより5℃以上高く、転写材上の未定着トナー量(M/S)をM/S=0.5mg/cm²としたときの通常一回定着後の画像温度(D0.5)としたとき、D0.5Bkが0.5〜1.5となる着色力を持つようにすることにより、白黒画像においてもフルカラー画像においても耐永久性に優れ、画像温度が高く高画質な画像を得ることが可能となることわかった。TmY、TmM、TmCが110℃より大きい場合、耐オフセット性に優れたもの、定着設定温度を高くせざるを得ない、また、仮に顔料の分散の程度をコントロールできたとしても、画像部での表面平滑性が大幅に低下してしまい、高い色再現性は望めなくなってしまう傾向がある。

[0119] TmY、TmM、TmCが85℃より低いときは、定着画像の平滑性は高く、見た感じの鮮やかさはあるものの、耐久においてオフセットが発生しやすくなる。更に耐保存安定性が乏しく、現像装置内でのトナー融着といった新たな問題も懸念される。

[0120] TmBkが115℃より大きい場合、耐オフセット性に優れたものの、定着設定温度を高くせざるを得なく、高速機での定着性に問題が生じることがある。

[0121] TmBkが90℃より低いときは、耐久においてオフセットが発生しやすくなる。更に耐保存安定性が乏しく、現像装置内でのトナー融着といった新たな問題も懸念される。また、a-Si感光体へのフィリング、融着といった問題が発生しやすくなる。

[0122] また、TmBkがTmY、TmM、TmCより5℃以上高くなく場合、定着装置の消費電力ダウンや高速化に向けて、定着温度が下がった場合、黒の画像を満足する定着温度条件でも、カラー画像を出した場合の脱色性にとり、充分な画像精度が出ない傾向がある。TmBkをTmY、TmM、TmCより5℃以上高上げる、ブラックトナーは、やや画像流が落ちるものの、OHP画像や、画像鮮明性に何ら問題はない。また、a-Si感光体のクリーニングにおいても、ブラックトナーは軟化点を上げたほうが良い。さらにはTmBkがTmY、TmM、TmCより10℃以上高いことが望ましい。なお、Tmの問題は樹脂のモノマー構成、重合条件で調整可能である。

[0123] 本発明においては白黒画像を多く印刷する

(17)

32

デジタルフルカラー機を提供するものである。上述のように使用頻度の高いブラック画像形成ステーションはa-Si感光体を使用し、カラー画像形成ステーションにはOPCの感光体を使用する。この場合、トナーの軟化点を共通にする、軟化点が低い場合、a-Si感光体の融着が顕著になりやすく、クリーニング不良が生じやすい。そのためにもTmBkをTmY、TmM、TmCより上げることが必要である。

[0124] 転写材上の未定着トナー量(M/S)をM/S=0.5mg/cm²としたときの通常一回定着後の画像温度(D0.5)は、トナー中の顔料等の着色剤の添加量、着色剤の分散により変化させることができる。

[0125] ブラックトナーの画像温度(D0.5)をD0.5Bk、イエロートナーの画像温度(D0.5)をD0.5Y、マゼンダトナーの画像温度(D0.5)をD0.5M、シアントナーの画像温度(D0.5)をD0.5Cとしたとき、D0.5Bkが0.5〜1.5、D0.5Y、D0.5M、D0.5Cが1.0〜1.8、となる着色力を持ち、且つD0.5Y、D0.5M、D0.5Cの最大値(D0.5max)と最小値(D0.5min)の差が0〜0.5であることが好ましい。

[0126] D0.5Bkが0.5以下の場合、顔画像温度が不足し、1.5以上の場合、定着オフセットを生じやすくなるため好ましくない。

[0127] また、D0.5Y、D0.5M、D0.5Cが1.0以下の場合、十分な画像温度が得られない傾向がある。D0.5を顔料の添加量のみで上げる場合、トナー中の顔料が過剰になるため、トナーの帯電阻値が起こつたり、粘弾性が変わり定着性が異なったり、さらに耐久途中での顔料のトナーからの脱離が起こり易くなり、カブリやフィリング、さらには、キャリアスベント等々が発生し易くなる。そのため、添加量だけでなく、顔料の選定、分散、状態を考えD0.5を制御しな

ければならない。しかしながら、トナーの帯電阻値、粘性を制御してD0.5を大きくした場合についても、D0.5Y、D0.5M、D0.5Cが1.8より大きい場合、ハーフトーンの再現性が低下し、加えて、濃度階調性が急激に立ち上がり、環境変動に対する制御が難しくなるので好ましくない。よって、D0.5Y、D0.5M、D0.5Cは、1.0〜1.8が望ましく、好ましくは1.1〜1.7が良い。また、D0.5Y、D0.5M、D0.5Cの最大値(D0.5max)と最小値(D0.5min)の差は、フルカラー画像形成時の均一性、混色性、発色性の点から0〜0.5であることが望ましい。次に本発明における現像剤及びトナーについて具体的に説明する。

(a) カラートナーおよびカラートナーを含む二成分系

50 現像剤

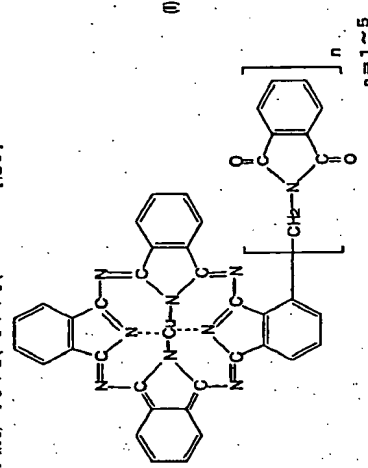
(18)

33

はじめに本発明に用いられる顔料について説明する。本発明においては、特に顔料の種類を限定するものではないが、樹脂への分散性や再現性の向上、着色力の高さ、耐光性の高さ、更には帯電的な阻害因子とならないこと等々を考慮して、適宜決定される。

[0128] シアントナーに用いられるイエロー顔料としては、C-ユーロシアニン顔料又は、A1-フタロシアニン顔料が挙げられる。C-ユーロシアニン顔料としては、シアン顔料が挙げられる。C-ユーロシアニン顔料としては、下記式(1)で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタライミドメチル基を1〜5個置換した顔料が挙げられる。

[0129] マゼンタトナーに用いられるマゼンタ顔料としては、キナクリドン系の顔料、シ・アイ・ピグメントレッド(C.I.Pigment Red) 48:2、57:1、* [化1]



これらの顔料を用いることにより、結着樹脂中のトナー顔料の分散性が上がり、その結果着色力上がり、低電位現象が可能となり、良好なフルカラー画像を形成できる。

[0132] イエロー色の顔料の含有量としては、OH-Pフィルム透過性に対する感度で反映するイエロートナーについては、結着樹脂100質量部に対して12質量部以下であり、好ましくは0.5〜8質量部が好ましい。12質量部を超えると、イエローの混合色であるグリーン、レッド、また画像としては人間の眼の色再現性に劣る傾向がある。

[0133] マゼンタトナー及びシアントナーについては、マゼンタ顔料又はシアン顔料の含有量は、結着樹脂100質量部に対して15質量部以下、より好ましくは0.1〜9質量部が好ましい。

[0134] 本発明に係るカラートナーを形成するには、結着樹脂に、必要に応じて、着色剤としての顔料または染料、荷電制御剤、その他の制御剤等を加えて、ポリアルミル等の混合機により、充分混合してから、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱処理機を用いて溶融、練肉して樹脂膜を互いに溶解させた中に、顔料または染料を分散または溶解させ、冷却固化後粉砕及び

34

* 58:2、または、シ・アイ・ピグメントレッド(C.I.Pigment Red) 5、31、146、147、150、184、187、238、245、または、シ・アイ・ピグメントレッド(C.I.Pigment Red) 185、265が挙げられる。

[0130] シアントナーに用いられるシアン顔料としては、C-ユーロシアニン顔料又は、A1-フタロシアニン顔料が挙げられる。C-ユーロシアニン顔料としては、下記式(1)で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタライミドメチル基を1〜5個置換した顔料が挙げられる。

[0131] * [化1]

厳密な分級を行って、本発明に係るトナー粒子を得ることが出来る。

[0135] 未定着トナー量(M/S)をM/S=0.5mg/cm²としたときの通常一回定着後の画像温度(D0.5Y、D0.5M、D0.5C)が、1.0〜1.8となる着色力を持つカラートナーを得るためには、トナーを形成する際に下記に示す顔料分級方法を行うことが好ましい。すなわち、本発明において、カラートナーの粒子中の顔料粒子が特定の分散状態を達成するには、第1の結着樹脂と、分散媒に対して不溶性の顔料粒子を5〜50質量%含有するペーパースト顔料とを、混合機または混合機に仕込み、非加圧下で混合しながら、加熱して第1の結着樹脂を溶解させ、ペーパースト顔料すなわち液相中の顔料を、加熱された後、第1の結着樹脂と液相中の顔料を、加熱された後、第1の結着樹脂及び顔料粒子を溶解混練し、液体分を除去蒸発させて乾燥し、第1の結着樹脂及び顔料粒子を有する第1の混練物を、次いで第1の混練物に第2の結着樹脂、さらに必要に応じて荷電制御剤等の添加物等を加えた混合物を、加熱溶解混練して第2の混練物を得、得られた第2の混練物を冷却後粉砕及び分級してトナー化する。このように、第1の結着樹脂と第2の結着樹脂は、同じ

(19)

35

であって、異なる結着樹脂であって、上記ペーパースト原料とは、
[0136] 本発明において、上記ペーパースト原料とは、
第1の混練物の製造工程において該原料粒子がただの一
度も乾燥工程を経ずに存在している状態を指す。換言す
れば、原料粒子がほぼ一次粒子の状態であって、ペー
パースト原料中の残りの50～95質量%は若干の分散剤及
び助剤などと共に大部分の揮発性の液体が占められてい
る。揮発性の液体は、一般の加熱によって蒸発する液体で
あれば特に何ら限定するものではないが、本発明におい
て特に好ましく用いられる、エコロジープにも好ましく用
いられる液体は水である。

[0137] 本発明において、不溶性の原料粒子とは、
ペーパースト原料中の揮発性の液体である分散剤に不溶の
原料粒子であり、ペーパースト原料中に分散しうるものであ
る。例えば揮発性液体に水を選択した場合は、水に不溶
の原料粒子は全て不溶性の原料粒子である。

[0138] 本発明に用いられるペーパースト原料は、水不
溶性の原料粒子を5～50質量%、より好ましくは5～
45質量%含有していることが良い。不溶性原料の含有
量が50質量%を超える場合には、結着樹脂への分散効
率が低く、乾燥速度を高く、もしくは乾燥時間を長く設
定しなくてはならない。さらには乾燥装置に強力なスク
リーンやバブル構成が必須となり、高コスト製造を引き
起こし易くなる。

[0139] 逆にペーパースト原料が固形成分で質量%より
少ない不溶性原料を含有している時は、目的とする原料
含有量を得るためには、ペーパースト原料を低粘度に多量
に投入せざるを得ず、混合装置が大型化するの好まし
くない。さらに、5質量%未満では、第1の乾燥時以後
の工程での水除去の工程を強化して、水を完全に飛ばさ
なくてはならなくなり、結果的に結着樹脂に大きな負荷
を与えてしまうことになる。ペーパースト原料に結着樹脂と
を混練もしくは混合する際は、固形分総量での原料と結
着樹脂との割合が10:90～50:50、好ましくは
15:85～45:55が良い。

[0140] 結着樹脂に対するペーパースト原料の割合が1
0質量%より小さい時は、ペーパースト原料に対して多量の
結着樹脂を混練機に仕込まねばならず、混練途中で原料
の腐削が起こり易く、これを均一にするために、混練
時間を長く設定せざるを得ない。この場合、結着樹脂に
余計な負荷をかけてしまい、目的とする樹脂特性が得ら
れにくい。

[0141] 結着樹脂に対する原料の割合が50質量%
より多い時は、液中中の原料粒子の結着樹脂への移行が
スムーズに行われにくく、加えて、原料粒子の移行後の

36

溶融混練時においても、混練物は均一な溶融状態を示し
にくく結果的に良好な分散性が得られにくい。

[0142] 本発明において、非加圧下で溶融混練す
ることが好ましく、その理由は、加圧下ではペーパースト原
料中の液体（たとえ水）が、結着樹脂を攻撃し、加水
分解反応を一部引き起こしたり、あるいは結着樹脂の変
質を引き起こしたりする可能性もあり、面アフセツ性
が低下する場所もある。よって本発明においては、非加
圧下で第1の結着樹脂とペーパースト原料との溶融混練を行
うことが好ましい。

[0143] 本発明に用いられる混練装置としては、加熱二
ーダー、一軸押し出し機、二軸押し出し機、ニーダーな
どが挙げられ、特に好ましくは加熱ニーダーが挙げられ
る。

[0144] 本発明に用いられる結着樹脂としては、従
来電子写真用の結着樹脂として知られる各種の樹脂が用
いられる。

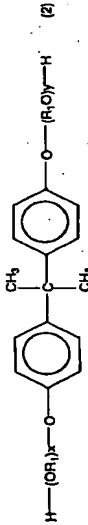
[0145] 例えば、ポリスチレン、スチレン・ブタジ
エン共重合体、スチレン・アクリル共重合体等のスチレ
ン系共重合体、ポリエチレンエチレン酢酸ビニル共重合
体、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリルフル
レート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、マレ
イン酸系樹脂等が用いられるが、本発明としては結着樹
脂としてポリエステル系の樹脂を主成分として用いた
き、良好な原料分散性とし、揮発安定性が図れる。

[0146] 以下ポリエステル系の樹脂についてさらに
詳しく述べる。

[0147] ポリエステル樹脂は、アルコール成分と酸
成分との縮合により得られるが、本発明において好ま
しく用いられるポリエステル樹脂を構成する酸成分とし
ては、例えば、芳香族系ジカルボン酸等としてテレフ
タル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジフェニル-P、
P'-ジカルボン酸、ナフタレン-2、7-ジカルボン
酸、ナフタレン-2、6-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4、
タン-P、P'-ジカルボン酸、ペンゾフェノン-4、
4'-ジカルボン酸、1、2-ジフェノキシエタン-
P、P'-ジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、グリ
タル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、マロ
ン酸、アジピン酸、メサコン酸、イタコン酸、シトラコ
ン酸、セバチン酸、これらの酸の無水物、低級アルカ
ルエステルが使用できる。

[0148] 2価のアルコールとしては、下記式(2)
で表されるジオールが挙げられる。

[0149]
[化2]



37

(式中、R1は炭素数2から5のアルキル基であり、
X、Yは正数であり、2≤X+Y≤6)

例えば、ポリオキシプロピレン(2、2)-2、2-2-2-
ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエ
チレン(2、2)-2-2-ビス(4-ヒドロキシフェニ
ル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2、2-2-
ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシ
プロピレン(13)-2、2-2-ビス(4-ヒドロキシ
フェニル)プロパン等が挙げられる。

[0150] その他の2価のアルコールとしては、例え
ばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエ
チレングリコール、1、2-プロピレングリコール、
1、3-プロピレングリコール、1、4-ブタンジオール
、ネオペンチルグリコール、1、4-ブタンジオール
等のジオール類、1、4-ビス(ヒドロキシメチル)シ
クロヘキサン、及びビスフェノールA、水素添加ビスフ
エノールAが挙げられる。

[0151] 本発明におけるポリエステル樹脂は、例え
ばノードデシニル基、イソノードデシニル基、ノードデシ
ニル基、インドデシニル基、イソオクタリル基等を有したマレイ
ン酸、フマル酸、グルタル酸、コハク酸、マロン酸、ア
ジピン酸等のアルキルもしくはアルケニル置換基を有す
る酸及び/又は、エチレングリコール、1、3-プロピレ
ンジオール、テトラメチレングリコール、1、4-ブ
タンジオール、1、5-ペンチンジオール等のアルコ
ールを含んでも良い。

[0152] 本発明のトナーに用いられるポリエステル樹脂
を得る製造方法としては、例えば以下の方法が挙げられ
る。

[0153] まず緑状の縮合体を形成させ、その過程で
目標の酸価が水酸基価の1.5～3倍となるように分子
量を調整し、かつ分子量が均一となるように従来より
ゆっく、かつ徐々に縮合反応が進むように、例えば
(i) 従来よりも低温かつ長時間反応させる、(ii) エ
ステル化剤を減少させる、(iii) 反応性の低いエス
テル化剤を用いる、又は(iv) これらの方法を組み合
せて用いる、などにより、反応を制御する。その後、そ
の条件下で架橋成分、及び必要に応じてエステル化剤
をさらに加え、反応させ3次縮合体を形成させる。さ
らに昇温し、分子量分布が均一になるようにゆっく、
長時間反応させ、架橋反応を進め、水酸基または酸価
またはMI値が目標値まで低下した時反応を終了し、ポ
リエステル樹脂を得る。

[0154] 本発明においてポリエステル樹脂は、酸価
が2～50mg KOH/g、好ましくは3～40mg KOH/g、
さらに好ましくは5～30mg KOH/gで
あると、各環境において優れた揮発安定性が得られる
で好ましい。

[0155] ポリエステル樹脂の酸価が2mg KOH/g
より小さい場合には、トナーはチャージアップ傾向を

(20)

38

示し、低温低湿度環境下で画像形成を起しやすいため、さ
らに、着色剤の結着樹脂への分散性が低下しトナー粒子
間同士での帯電量に違いが生じやすくなり、長期の耐久
で若干カブリが発生しやすくなることから好ましくな
い。ポリエステル樹脂の酸価が50mg KOH/gより
大きい場合には、トナーの帯電の経時安定性が低下し、
耐久とともに帯電量が低下しやすいため、特に高温高湿度
下ではトナー飛散、カブリといった画像欠陥が生じやす
くなる。なお、2～50mg KOH/gの酸価を有する
樹脂として、ポリエステルニトリルとビニル系共重合体
ユニットからなるハイブリッド樹脂、ポリエステル樹脂
とビニル系共重合体との混合物も好ましく用いられる。

[0156] 本発明において、トナーの揮発性と定着
性、さらには他のトナーとの混色性を考慮した場合、ト
ナーのガラス転移温度は50～70℃、好ましくは52
～68℃であることが良い。トナーのガラス転移温度を
上記範囲とすることは、トナー中の結着樹脂が上記範囲の
ガラス転移温度を有するものを用いられ、本発明に
用いる結着樹脂のガラス転移温度を上記範囲とするに
は、分子量、材質等が適宜調整すれば良い。

[0157] 結着樹脂のガラス転移温度が50℃未満の
場合には、定着性には優れるものの、面アフセツ性の
低下し、定着ローラへの汚染や定着ローラへの巻き付き
が発生し好ましくなく、さらには定着後の画像表面のグロ
スが高くなりすぎてしまい画像品質が低下して好ましく
ない。結着樹脂のガラス転移温度が70℃よりも高い場
合には、定着性が悪化し、複写機本体の設定定着温度を
上げざるを得ず、得られた画像は一般にグロスが低く、
かつフルカラートナー用としては混色性が低下する。

[0158] 本発明に用いられる結着樹脂は、数平均分
子量(Mn)が好ましくは1500～2000、より
好ましくは2000～15000であり、重量平均分子
量(Mw)が好ましくは10000～100000、より
好ましくは8000～80000であり、Mw/Mnが
好ましくは2～10であることが良い。上記条件を満た
している樹脂は熱安定性が良好で、着色剤の分散性が向
上し、カラートナーの帯電量の変動が少なくなり、画像
品質の階調性が向上する。

[0159] 結着樹脂の数平均分子量(Mn)が150
0未満の場合又は重量平均分子量(Mw)が6000未
満の場合には、いずれも定着画像表面の平滑性は高く見
た感じの鮮やかさはあるものの、耐久においてアフセツ
トが発生しやすくなり、画像保存安定性が低下し、現像器
内でのトナー融着及び逆性キャリア表面にトナー成分が
付着してキャリアアスペクトの発生といった新たな問題も
懸念される。さらに、カラートナー粒子製造時のトナー
原料の溶融混練時にシビアにカブリを起し、着色剤の分散
性が低下し易く、よってトナーの着色力の低下やトナー
の帯電量の変動が生じ易い。

[0160] 結着樹脂の数平均分子量(Mn)が200

(21)

39

0.0を超え、場合又は重量平均分子量 (Mw) が1.00
0.00を超える場合は、いずれも前オフセット性に優れ
るものの、定着設定度を高くせざるを得ないし、さら
に、仮に顔料の分散の程度をコントロールできたとし
ても、画像部での表面平滑性が低下してしまい、色再現性が
低下し易くなる傾向がある。

[0161] 結着樹脂のMw/Mnが2未満の場合に
は、分子量が小さくなることから、前述の分子量が
小さい場合と同様に耐久によるオフセット現象、耐保存
安定性の低下、現像器内でのトナー融着及びキャリアス
メントが生じ易くなり、さらに、トナーの帯電量のばら
つきが生じ易い。

[0162] 結着樹脂のMw/Mnが1.0を超える場合
には、前オフセット性に優れるものの、定着設定度を高
くせざるを得ないし、さらに、仮に顔料の分散の程度
をコントロールできたとしても、画像部での表面平滑性が
低下してしまい、色再現性が低下し易くなる。よって、
本発明におけるカラートナーは、帯電の安定化をし易い
という点で、負帯電性トナーが好ましい。とくに、負帯
電性の高いポリエステル樹脂を結着樹脂として用い、前
述の着色剤を均一分散させたトナーにおいて、帯電が
安定し易く、優れた耐久性と、高い画像品質が得られ
る。

[0163] 本発明におけるカラートナーは、必要に応
じて、負の荷電制御剤を添加してもよく、好ましくは有
機金属化合物を含有することが望ましい。好ましくは、
芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物、例えば、サリチ
ル酸の金属化合物、アルキルサリチル酸の金属化合物が
挙げられる。

[0164] 本発明においては、ジエーザーキャリアーブ
ルサリチル酸のクロム化合物又はアルミニウム化合物が
好ましく、結着樹脂との相互作用により、現像時にトナ
ーの軟化点の制御も可能となる。亜鉛等の金属化合物で
はこの効果があまり見られない。

[0165] 芳香族カルボン酸の金属化合物をトナー樹
脂中に含有させる場合の含有量としては、結着樹脂1.0
0質量部当り0.5〜1.0質量部、より好ましくは1〜
8質量部である。芳香族カルボン酸の金属化合物が0.
5〜1.0質量部であるとき、溶解現像時に樹脂との架橋反
応が良好に進み、着色剤は樹脂へ緻密に均一分散さ
れ、さらに、トナーの負帯電特性が好適な範囲に調整
されるので好ましい。芳香族カルボン酸の金属化合物が
0.5質量部より少ないとき、樹脂の金属架橋部分が少な
く、樹脂の負帯電効果も少ない。芳香族カルボン
酸の金属化合物が1.0質量部よりも多いとき、樹脂の金属
架橋部分が多くなり、トナーの低湿定着性及び他
のカラートナーとの混色性が低下する。また低湿低湿下
では、トナーがチャージアップし易くなる。

[0166] 本発明におけるカラートナーは、結着樹脂

40

と芳香族カルボン酸の金属化合物との相互作用によっ
て、架橋反応を起こさせ、現像時の着色剤の二次粒子に
かかるシエアーを増大させることによって、着色剤を緻密
に均一分散しているものであって、加熱加圧定着
時、低湿現像でも迅速溶解性に優れ、高温現像では弾性的
質を強く発揮して、オフセットが発生しにくくなる様
に設計されたトナーである。

[0167] 本発明におけるカラートナーは、必要に応
じて、滑剤としての脂肪族金属塩 (例えばステアリン酸
亜鉛、ステアリン酸アルミ等)、フッ素含有量重合物
粉末 (例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリビニ
ルデンフロライド等及びテトラフルオロエチレン-ビ
ニルデンフロライド共重合体の微粉末) 或いは、酸化ス
ズ、酸化亜鉛の如き導電性付与剤を添加してもよい。

[0168] 更に、本発明において、カラートナーは
型剤を含有してもよい。例えば、脂肪族炭化水素系ワッ
クス、脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、エステルワ
ックス、脂肪族エステルを主成分とするワックス類、樹
和油、脂肪族樹脂、不飽和脂肪族樹脂、飽和アルコール類
多価アルコール類、脂肪族アミド類、飽和脂肪族ビスア
ミド類、不飽和脂肪族アミド類、芳香族系ビスアミド類
が挙げられる。

[0169] トナーにおける離型剤の含有量としては、
結着樹脂100質量部に対し、好ましくは0.1〜2.0
質量部、より好ましくは0.5〜1.0質量部、更に、離
型剤の含有量が2.0質量部を超える場合には、前ブ
キング性や耐高温オフセット性が低下しやすく、0.1
質量部よりも少ない場合には、離型効果が少ない。

[0170] これらの離型剤は、通常、結着樹脂を溶剤
に溶解し、樹脂溶解度を上げ、攪拌しながら離型剤を
添加混合する方法又は、結着樹脂及び着色剤を少なく
も含有するトナー構成材料の混練時に離型剤を混合する
方法により、結着樹脂に含有されるのが望ましい。トナ
ーの製造は、他に結着樹脂溶液中に着色剤等の他のトナ
ー構成材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る
方法が適用できる。本発明において、カラートナーの重
量平均粒径 (D4) は4.0〜10.0μm、好ましく
は5.0〜9.0μmがよい。トナーの重量平均粒径
(D4) が4.0μm未満の場合には、帯電安定性が適
成しづらく、耐久において、カブリやトナー飛散が
発生しやすくなる。トナーの重量平均粒径 (D4) が1
0.0μmを超える場合には、ハーフトーン部の再現性
が大きくなり、得られた画像はガサついた画像になっ
てしまう。トナーの重量平均粒径を上記範囲とするに
は、粉砕、分級、分級条件を調整することにより行うことが
できる。

[0171] 本発明におけるカラートナーは、トナーの
流動性を向上させる目的で、外添剤として流動性向上剤
等の無機微粉体を添加することが望ましい。例えば、ケ
イ酸微粉体、アルミナ微粉体、酸化チタン微粉体、酸化

10

(22)

41

ジルコニウム微粉体、酸化マグネシウム微粉体、酸化亜
鉛等の金属酸化物の微粉体、チタ化ボウ素微粉体、チッ
化アルミニウム微粉体、チタ化炭素微粉体等のチッ化
物；さらにチタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウ
ム、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム等が挙げ
られる。本発明においては、特に平均一次粒径が0.0
01〜0.2μm、より好ましくは0.005〜0.1
μmの、酸化チタン微粉体又はアルミナ微粉体が流動性
が良好で負荷電性カラートナーの帯電が均一となり結果
としてトナー飛散、カブリが生じにくくなるので好まし
い。さらにカラートナーの粒子表面に埋め込みにくく
なり、トナー劣化が生じにくく、多数枚耐久性が向上す
る。この傾向はシャープな粒子性のカラートナーにおい
て、より顕著である。

[0172] シリカ微粒子がそれぞれ自身強いネガ帯電性で
あるのに対して、酸化チタン微粉体又はアルミナ粉体は
ほぼ中性の帯電性であり、疎水化処理の程度によって、
目的とする帯電レベルにコントロールできる。外添剤
は、通常、トナー粒子100質量部に対して0.1〜5
質量部使用される。

[0173] 上記外添剤は、トナーの流動性を高めるば
かりでなく、トナーの帯電性を阻害しないことも重要な
因子となる。よって本発明のトナーにおいては、外添剤
が疎水化処理剤で表面疎水化処理されていることが好ま
しく、流動性の付与と帯電の安定化を同時に満足するこ
とが可能となる。すなわち、疎水化処理されているこ
とにより、帯電量を左右する因子である水分の影響を除
外し、高温下及び低温下での帯電量の格差を低減するこ
とで環境特性の向上させることが可能になる点と、製造
工程の中で疎水化処理を入れることで、一次粒子の凝集
を防ぐことが可能となり、トナーに均一な帯電付与を行
うことが可能になる。

[0174] 本発明に用いられる疎水化処理剤として
は、表面改質の目的、例えば帯電特性のコントロール、
さらには高温下での帯電の安定化及び反磁性に依り、適
宜選択すればよい。例えばアルキルアルコキシラン、シ
ロキサン、シラン、シリコンオイル等のシラン系有
機化合物であり、反応処理温度にそれ自体が熱分解し
ないものがよい。

[0175] 特に好ましいものとしては、カップリング
剤等の揮発性を有し、疎水性及び反磁性に富んだ結合
の双方を有している下記式 (3) で示されるアルキル
アルコキシランを用いるのがよい。

[0176]

[化3] R_nSiY_n (3)

(式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1〜3の整数を
示し、Yはアルキル基、ビニル基、グリシドキシ基、メ
タクリル基等の炭化水素基を示し、nは1〜3の整数を
示す。但し、m+n=4である。)

上記式 (3) で表されるアルコキシランとしては、例

42

えば、ビニルトリメトキシジシラン、ビニルトリエトキシ
シラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシ
ラン、ビニルアセトキシシラン、メチルトリメトキシ
シラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリ
メトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチル
ジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロ
キシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキ
シシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-
オクタデシルトリメトキシシランを挙げることができ
る。より好ましくは、下記 (4) で表されるアルコキシ
シラン化合物である。

[0177]

[化4] $C_6H_{2a+1}-Si-(OC_6H_{2b+1})_3$ (4)

(式中、aは4〜12の整数を示し、bは1〜3の整数
を示す。)

ここで一般式におけるaが4より小さいと、疎水化処理
は容易となるが疎水性が得られにくい。また、aが1.3
より大きいと疎水性は十分にになるが、微粉体同士の合
が多くなり、流動性付与能が低下する傾向にある。ま
た、bが3より大きいと反応性が低下して疎水化が十分
に行われにくい。したがって本発明においてはaは好ま
しくは4〜12、より好ましくは4〜8、bは好ましく
は1〜3、より好ましくは1〜2である。

[0178] 疎水化処理剤の処理量は、酸化チタン微粉
体もしくはアルミナ微粉体100質量部に対して、1〜
50質量部、好ましくは3〜4.5質量部である。処理さ
れた酸化チタンは、疎水化度を30〜90%、より好ま
しくは40〜80%であるのがよい。疎水化度が30%
より小さいと、高温下での異相分散により帯電量が低下
が大きく、疎水化度が90%を超える酸化チタン微粉
体もしくはアルミナ微粉体自身の帯電コントロールが難
しくなり、結果として低温下でトナーがチャージアッ
しやすく好ましくない。なお、本発明において外添剤の
粒径は透過型電子顕微鏡により測定する。

[0179] 本発明の二成分系現像剤に使用される磁性
キャリアとしては、例えば表面酸化または未酸化の鉄、
ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希
土類等の金属およびそれらの磁性合金または磁性酸化物
及び磁性フェライトが挙げられる。さらには、樹脂中に
磁性粉が分散されたバインダー型のキャリアも用いるこ
とができる。本発明においては、上述の磁性キャリアを
キャリアコアとして、該キャリアコアの表面を被覆材で
被覆した被覆キャリアを用いることが好ましい。

[0180] 被覆キャリアにおいては、キャリアコアの表
面を被覆材で被覆する方法としては、被覆材を溶剤中に
溶解もしくは懸濁させて塗布しキャリアコアに付着させ
る方法、あるいは、単に粉体状態で混合する方法が適用
できる。

[0181] キャリアコアの被覆材としては、ポリテ
ラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン

50

(23)

43

重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルピラロール、アミニアクリレート樹脂が挙げられる。これらは、単独または複合で用いるのが適当である。

[0182] 上記材料の処理量は、適宜決定すれば良いが、樹脂被覆キャリアに対し好ましくは0.1～30質量% (好ましくは0.5～20質量%) が良い。

[0183] 本発明に用いられるキャリアは、50%体積平均粒径が好ましくは10～80 μm 、より好ましくは20～70 μm であることが良い。

[0184] キャリアの50%体積が10 μm 未満の場合には、二成分系現像剤のパッキングが強まり、トナーとキャリアとの混合性が低下し、トナーの帯電性が安定しにくくなり、さらにキャリアの感光体ドラム表面への付着が生じやすくなる。キャリアの50%体積が80 μm を超える場合には、トナーとの接触機会が減ることから、低帯電量のトナーが混在し、カブリが発生しやすくなる。さらにトナー飛散が生じやすい傾向にあるため二成分系現像剤中のトナー濃度の設定を低めにする必要があり、高画像濃度の画像形成ができなくなることがある。

[0185] 特に好ましいキャリアとしては、磁性フェライトコア粒子等の磁性コア粒子の表面をシリコン樹脂、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂及びタクリレート系樹脂等の樹脂被覆材をキャリアコアに対し、0.01～5質量%、好ましくは0.1～1質量%をコーティングし、250メッシュ、400メッシュのキャリア粒子を70%質量以上含有し、かつ上記50%体積平均粒径を有するように粒度分布を調整した磁性キャリアであるものが挙げられる。

[0186] 磁性キャリアを上記50%体積平均粒径及び特定の粒度分布を有するように調整する方法としては、例えば、篩を用いることによる分級によって、行うことが可能である。特に精度よく分級を行うために、適当な目開きの篩を用いて数回繰り返してあることが好ましい。またメッシュの開口の形状をメッキ等によって制御したものを使うことも有効な手段である。

[0187] カラートナーと磁性キャリアとを混合して二成分系現像剤を調整する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2～15質量%、好ましくは3～13質量%、より好ましくは4～10質量%にする通常良好な結果を得る。トナー濃度が2質量%未満では画像濃度が低くなりやすくなり、15質量%を超える場合にはカブリや機内飛散が生じやすくなり、現像剤の耐用寿命が短くなる傾向にある。なお、磁性キャリアは、20～80 Am^2/kg (emu/g) のものが好ましい。

[0188] なお、キャリアの磁性特性の測定は以下のように行う。装置としては、BHU-60型磁化測定装置 (理研測定製) を用いることができる。測定試料

44

を約1.0g特量し、内径7mm、高さ10mmのセルにつめ、前記装置にセットする。印加磁場を徐々に加え、最大238.8kA/m (3000エールステッド) まで変化する。次いで印加磁場を現象させ、最終的に記録紙上に試料のヒステリシスカーブを得る。これより、飽和磁化を求め、なお、磁性キャリアの飽和磁化は、構成材料、製造条件によって調整できる。

[0189] (b) ブラックトナー

ブラックトナーに用いられるブラック顔料としては、黒色の磁性粒子を用いることができ、特にマグネタイトが好ましい。本発明に係るブラックトナーを製する際には、結着樹脂に、必要に応じて、着色剤としての顔料または染料、磁性粒子、荷電制御剤、その他の制御剤等を加えて、ボールミル等の混合機により、充分混合し、さらに、加熱ロール、ニーダー、エクストルuder等の熱処理機を用いて溶融、練肉して樹脂膜を互いに溶融させた中に、顔料または染料を分散または溶解させ、冷却固化した後粉砕及び緻密な分級を行って、本発明に係るトナー粒子を得ることが出来る。

[0190] 未定着トナー量 (M/S) を $\text{M/S} = 0.5 \text{ mg/cm}^2$ としたときの通常10回定着後の画像濃度 (D)、5Bkが、0.5～1.5となる着色力を有するブラックトナーを得るためには、着色剤、磁性粒子の添加量を調整すればよい。

[0191] また、本発明の磁性二成分ブラックトナーの重量平均粒径は、上記カラートナーと同様に4.0～10.0 μm 、好ましくは5.0～9.0 μm が良く、重量平均粒径が4.0 μm より小さいと、部分的にスリ一からの通孔帯電を受け、均一なコートが損なわれるため、画像品質を落としてしまう。また、スリ一下部での通孔帯電粒子の存在により、他の粒子の帯電帯電が阻害され、現像電界に密着し、結果として白地部カブリが発生する。この現象は、トナーの帯電が高く、なる低湿度環境下において顕著である。一方、重量平均粒径が10.0 μm より大きいと、ドット再現性が落ちるため好ましくない。特に好ましい形態としては、イエロー、マゼンダ、シアンのカラートナーの重量平均粒径より、マゼンダの重量平均粒径が最も良い。トナーへの含有量と、磁気拘束力が強まるため、十分な画像濃度が得られにくい傾向が好ましくない。

[0192] 本発明におけるブラックトナーの特性を十分に発現させるために、外添剤として、前述の流動性向上剤等の無機微粉体を用いることが好ましい。特に帯電性及びドラムの潤滑、研磨性を良好にするため、2種類以上の無機微粉体を用いることが好ましい。

[0193] 本発明におけるブラックトナーの1種 (以下、無機微粉体 (A) とする) としては、シリカ、酸化チタン、アルミナ等の流動性向上剤が好ましい。中でも帯電性を向上させるためにはシリカが最も良い。トナーへの含有量として、0.3～1.8質量部、好ましくは0.5～1.3質量部が良く、0.3質量部より少ない場合には、トナーの流動性が不十分となり、良好な帯電特性が得られないため、画像濃度の低下やカブリの発生といった問題が生じる。逆に、1.8質量部より多い場合には、無機微粉体の帯電性の高さに起因する低湿度環境下での通孔帯電が引き起こされ、スリ一への均一コト性

(24)

45

るため好ましい。

[0193] ブラックトナーに用いる結着樹脂は、カラートナーに用いるものと同様のものが挙げられる。また、カラートナーに用いる無機微粉体を含むことも好ましい。

[0194] 本発明におけるブラックトナーに含まれる磁性材料としては、公知のものを使用でき、特に好適な磁性材料は、四三酸化鉄 (Fe_3O_4) または γ -三酸化鉄 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) である。

[0195] 本発明におけるブラックトナーの磁性粒子の磁性特性は、796kA/mでの飽和磁化が50～100 Am^2/kg 、好ましくは、65～90 Am^2/kg であり、残留磁化が2～30 Am^2/kg 、好ましくは4～20 Am^2/kg であることが良く、飽和磁化が50 Am^2/kg より小さいと、スリ一からの帯電抑制力を受け得なくなるため、非画像部へのカブリが増え、また、飽和磁化が100 Am^2/kg より大きいと、逆にスリ一からの磁気拘束力が増しすぎることにより、潜像粗粒化へのトナーの飛散が困難となり、結果として画像濃度が低くなる傾向があるため好ましくない。さらに、残留磁化が20 Am^2/kg より小さい場合には、非画像部へのカブリが増えるため問題となる。逆に、残留磁化が30 Am^2/kg より大きい場合には、現像室内でのトナーの凝集が大きくなり、トナー供給後の遅延等の無機微粉体を用いることが好ましい。特に帯電率性が不十分となり、画像濃度が低下する傾向が好ましくない。

[0196] 本発明におけるブラックトナー中の磁性粒子の含有量は、結着樹脂100質量部に対して50～130質量部、好ましくは、60～110質量部が良く、50質量部より少ないと、スリ一からの磁気拘束力が弱まるため、カブリが悪化する。また、スリ一への均一コト性も問題となる。逆に、130質量部より多いと、磁気拘束力が強まるため、十分な画像濃度が得られにくい傾向が好ましくない。

[0197] 本発明におけるブラックトナーの特性を十分に発現させるために、外添剤として、前述の流動性向上剤等の無機微粉体を用いることが好ましい。特に帯電性及びドラムの潤滑、研磨性を良好にするため、2種類以上の無機微粉体を用いることが好ましい。

[0198] 本発明におけるブラックトナーの1種 (以下、無機微粉体 (A) とする) としては、シリカ、酸化チタン、アルミナ等の流動性向上剤が好ましい。中でも帯電性を向上させるためにはシリカが最も良い。トナーへの含有量として、0.3～1.8質量部、好ましくは0.5～1.3質量部が良く、0.3質量部より少ない場合には、トナーの流動性が不十分となり、良好な帯電特性が得られないため、画像濃度の低下やカブリの発生といった問題が生じる。逆に、1.8質量部より多い場合には、無機微粉体の帯電性の高さに起因する低湿度環境下での通孔帯電が引き起こされ、スリ一への均一コト性

(24)

46

が損なわれ、面質悪化やカブリの悪化を生じるため、好ましくない。無機微粉体 (A) の粒径は平均一次粒径が0.001～0.2 μm が好ましい。

[0199] また、もう1種の無機微粉体 (以下、無機微粉体 (B) とする) としては、ドラムの潤滑、研磨性及び現像スリ一の通孔帯電防止という観点から、ケイ素、チタン、ストロンチウム、マンガン、亜鉛、コバルト、ニッケル、セリウム、アルミニウム、バリウム、カルシウム、ジルコニウム等の金属の中から選択される複合金属化合物が好ましい。なかでも、チタン酸ストロンチウムが望ましい。無機微粉体 (B) の重量平均粒径D4は、0.4～5 μm 、好ましくは、0.7～3 μm が良く、0.4 μm より小さい場合には、無機微粉体 (B) がスリ一下部に堆積し、トナーの通孔帯電を防止するものの、逆にトナーの帯電性を阻害するため低湿度環境下でのカブリを引き起こす。逆に5 μm より大きいと低湿度環境下でのトナーの通孔帯電防止効果が好ましくなく、スリ一の均一コト性が損なわれ、カブリも生じるため、好ましくない。また、無機微粉体 (B) の添加量は、0.1～5質量部、好ましくは、0.5～4質量部が良く、0.1質量部より少ないと、画像濃度が低くなり、低湿度環境下でのスリ一均一コト性が失われ、更には高湿度環境下の画像濃度も発生しやすくなる。逆に、5質量部より多いと、トナーの帯電性が阻害され、低湿度環境下でのカブリが多くなるため好ましくない。

<4> 本発明における各物性の測定方法

次に各物性の測定方法について以下に説明する。なお、後述の実例においても同様に測定した。

(1) トナー粒度分布の測定

測定装置としては、例えば、コールターカウンタータ-II或いはコールターアーマーサイザー-II (コールター社製) を用いることができる。電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて、約1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON-II (コールターサイエンティフィックジャパン社製) が使用できる。測定方法としては、前記電解液を約100～150ml中に分散し、界面活性剤 (好ましくはアルキルベンゼン系界面活性剤) を、0.1～5mlに加え、さらに測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記測定装置により、パワーチャートとして100 μm パワーチャートを用いて、トナー粒子の体積及び面質を各チャンネルごとに測定して、トナーの体積分布と面質分布とを算出する。それから、トナー粒子の体積分布から求めた重量基準のトナーの重量平均粒径 (D4) (各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする) を求める。

[0200] チャンネルとしては、2.00～2.52 μm ; 2.52～3.17 μm ; 3.17～4.00 μm ; 4.00～5.04 μm ; 5.04～6.35 μm

(25)

47

m: 6.35~8.00 μ m; 8.00~10.08 μ m; 10.08~12.70 μ m; 12.70~16.00 μ m; 16.00~20.20 μ m; 20.20~25.40 μ m; 25.40~32.00 μ m; 32.00~40.30 μ mの1.3チャンネルを用いる。

(2) 磁性キャリアの平均粒径及び粒度分布は、レーザー回折式粒度分布測定装置HEROS (日本電子製) に散式分散ユニットRODOS (日本電子製) を組み合わせて用

粒径範囲 (μ m)	検出範囲 (μ m)	検出範囲 (μ m)	検出範囲 (μ m)
0.5以上1.8未満	6.2以上7.4未満	24.0以上30.0未満	102.0以上122.0未満
1.8以上2.2未満	7.4以上8.9未満	30.0以上33.0未満	122.0以上148.0未満
2.2以上2.8未満	8.9以上10.0未満	33.0以上42.0未満	148.0以上174.0未満
2.8以上3.0未満	10.0以上12.0未満	42.0以上50.0未満	174.0以上200.0未満
3.0以上3.8未満	12.0以上16.0未満	50.0以上60.0未満	200.0以上248.0未満
3.8以上4.4未満	16.0以上18.0未満	60.0以上72.0未満	248.0以上294.0未満
4.4以上5.2未満	18.0以上21.0未満	72.0以上86.0未満	294.0以上350.0未満
5.2以上6.2未満	21.0以上26.0未満	86.0以上102.0未満	

* [表1]

48

* i、レンズ焦点距離200.0mm、分散圧3.0 \times 10⁵Pa、測定時間1~2秒の測定条件で粒径0.5 μ m~350.0 μ mの範囲を表1に示す通り、3.1チャンネルに分割して測定し、体積分布の50%体積平均粒径(メジアン径)を平均粒径として求めるとともに、体積基準の頻度分布から各粒径範囲の粒子の体積%を求めることができる。

[0201]

49

1, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808の組み合わせや、東ソー社製のTSgel1000H(HXL)、G2000H(HXL)、G3000H(HXL)、G4000H(HXL)、G5000H(HXL)、G6000H(HXL)、G7000H(HXL)、TSguardcolumnの組み合わせを挙げることができる。

[0208] 試料は以下のようにして作製する。

[0209] 試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFと良く混ざ(試料の合一体化がなくなるまで)、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター(ポアサイズ0.45 μ m、5 μ m、例えば、マイシヨリディスクH-25-5東ソー社製、エキゾディスク25CR、グルマインサイエンス ジャパン社製などを使用できる)を通して、そのものを、GPCの試料とする。試料濃度は、樹脂成分が0.5~5mg/mlとなるように調整する。

(6) 酸価の測定方法

酸価は、以下のように測定できる。

[0210] サンプル2~10gを200~300mlの三角フラスコに秤量し、メタノール:トルエン=30:70の混合溶媒約50mlを加えて樹脂を溶解する。溶解性が悪いようであれば少量のアセトンを加えてもよい。0.1%のプロムチンモルブールとフェノール10苛性カリ〜アルコロール溶液で滴定し、アルコロール消費量から次の計算で酸価を求める。

酸価=KOH(ml数) \times N \times 56.1/試料重量

(ただしNはN/10KOHのフアクター)

(7) D0.5の測定方法

未定着の転写材上のトナー残量が、0.5mg/cm²になるように、本体のコントラスト電位、他の現像条件を調整する。その後同一条件下で通常に、定着装置を通

(26)

50

* 画像を定着させ、画像濃度を測定する。画像濃度の測定には、X-Rite社製の404型反射濃度計が使用できる。

(8) 磁性粒子の磁気特性測定方法

本発明における磁性粒子の磁気特性は、東京工業株式会社製のVSMP-1を用いて測定できる。磁気特性の測定にあたっては、磁性粒子は、0.1~0.15gを感度1mg程度の高天秤で精秤して試料とし、測定は25℃前後の温度で行う。磁気特性測定時の外部磁場は、79.58kA/m(1kエルステッド)とし、ヒステリシスループを描く場合の掃引速度は、10分に設定して行う。

[0211]

【実施例】 以下、図に基づいて本発明の一実施形態を説明するが、本発明は本実施例に何ら制限されるものではない。

<感光体の作製>

(1) a-Si感光体の作製

図3に示す上述と同様のRF-PCVD法による画像形成装置用感光体の製造装置を用い、直径60mmの板面加工を施したアルミニウムシンダー上に、表2に示す条件下で正帯電の感光体を、表3に示す条件下で負帯電の感光体を作製した。

[0212] 以下表2の方法で作製した感光体をa-Si感光体1、表3の方法で作製した感光体をa-Si感光体2とする。

[0213] また、直径15、20、40、80、100mmのアルミニウムシンダーを用いて表3の方法で作成したものを、a-Si感光体3~7とする。

[0214]

[表2]

電荷注入阻止層	光増電源1	光増電源2	表2図
ガス種および流量			
SiH ₄ (cc/min(normal))	100	200	10
H ₂ (cc/min(normal))	300	800	
B ₂ H ₆ (ppm)(SiH ₄ に對して)	2000	2	
NO(cc/min(normal))	50		
D ₂ (cc/min(normal))			480
支持体温度(℃)	280	280	280
内圧(Pa)	67	67	53
RF POWER[W]	500	800	250
膜厚(μ m)	3	20	0.5

[0215]

[表3]

46

* i、レンズ焦点距離200.0mm、分散圧3.0 \times 10⁵Pa、測定時間1~2秒の測定条件で粒径0.5 μ m~350.0 μ mの範囲を表1に示す通り、3.1チャンネルに分割して測定し、体積分布の50%体積平均粒径(メジアン径)を平均粒径として求めるとともに、体積基準の頻度分布から各粒径範囲の粒子の体積%を求めることができる。

[0201]

20

[0206] 得られたスミーズ曲線より、試料が50体積%流出した時の温度(=T_{1/2})を求め、これを樹脂の軟化点温度T_mとする。

RATE TEMP 6.0 (℃/分)

SET TEMP 50.0 (℃)

MAX TEMP 180.0 (℃)

INTERVAL 3.0 (℃)

PREHEAT 300.0 (秒)

LOAD 20.0 (kg)

DIE (Diameter) 1.0 (mm)

DIE (Length) 1.0 (mm)

PLUNGER 1.0 (cm²)

(5) 結着樹脂の分子量の測定方法

結着樹脂のMn、Mw及びMw/Mnはグルバーミーシヨックロマトグラフィ(GPC)によって測定できる。40℃のヒートチャナバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラハイドロフラン(THF)を毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100 μ l注入して測定する。試料の分子量は、測定にあたっては、試料の有する分子量を分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウンテント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、東ソー社製あるいは、昭和電工社製の分子量が10²~10⁷程度のもを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI (屈折率) 検出器を用いる。カラムとしては、市販のポリスチレンジェルカラムを複数本組み合わせて使用するのが良

い。

[0207] 例えば、昭和電工社製のShodex GPC NF-80

粒度分布の測定に用いるレーザー回折式粒度分布測定装置HEROSは、フランホーバ回折原理を用いて測定を行う装置である。この測定原理を簡単に説明すれば、レーザー光源から測定粒子にレーザービームを照射すると、回折像がレーザー光源の反対側のレンズ焦点面にでき、その回折像を検出器によって検出して演算処理することにより、測定粒子の粒度分布を測定するものである。

(3) 結着樹脂のガラス転移温度の測定方法

本発明においては、示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7 (パーキンエルマー社製)を用いて測定することができ。

[0202] 測定試料は5~30mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。

[0203] これをアルミバンに入れ、リフアレンスとして空のアルミバンを用い、測定温度範囲30℃~200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常压下で測定を行う。この昇温過程で、温度40~100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

[0204] このとき、吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、本発明におけるガラス転移温度T_gとする。なお、トナーのガラス転移温度も同様に測定できる。

(4) トナー軟化点温度の測定方法

軟化点温度の測定は、例えば、フローテスターCFT-500型(島津製作所製)を用いて測定できる。試料は60meshパス品を約1.0g秤量する。これを成形器を使用し、100kg/cm²の加重で1分間加圧する。

[0205] この加圧サンプルを下記の条件で、常温常压下(温度約20~30℃、湿度30~70%RH)でフローテスター測定を行い、温度-見掛け粘度曲線を得

る。

(27)

51

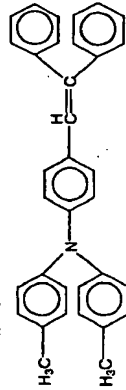
ガス種および濃度	電解液注入阻止層	中間層	表面層
SiH ₄ (cc/min (norm))	160	100	10
Ar (cc/min (norm))	500		
PH ₃ (ppm) (SiH ₄ に対して)	1000		
SiH ₄ (ppm) (SiH ₄ に対して)	0.5	500	
CH ₄ (cc/min (norm))	20	300	480
基板温度(°C)	260	280	260
圧力(Pa)	40	27	13
RF POWER(W)	300	300	200
膜厚(μm)	2	0.1	0.5

(2) OPC感光体の作成

(2-1) OPC感光体1の作成
まず、導電層用の塗料を以下の手順で調製した。10%の酸化アンチモンを含有する酸化スズで被覆した導電性酸化チタン粉末50質量部、フェノール樹脂2.5質量部、メチルセロソルブ20質量部、メタノール5質量部及びシリコーンオイル（ポリジメチルシロキサンポリオキシルキレン共重合体、平均分子量3000）0.0質量部を直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で2時間分散して調製した。この塗料を直径60mmの鏡面加工をしたアルミニウムシリンダー上に浸漬塗布法で塗布し、140℃で30分間乾燥して、膜厚が20μmの導電層を形成した。

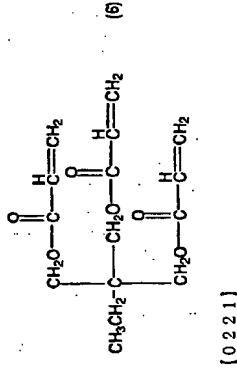
[0216] 次に、N-メチルピペリジン化ナイロン5部をメタノール9.5質量部に溶解し、中間層用塗料を調製した。この塗料を前記の導電層上に浸漬コーティング法によって塗布し、100℃で20分間乾燥して、膜厚が0.6μmの中間層を形成した。

[0217] 次に、CuKα特性X線回折のブラッグ角 *



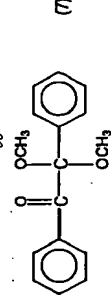
以上のようにして負帯電のOPC感光体を作製した。この感光体をOPC感光体1とする。

(2-2) OPC感光体2の作成
次に、OPC感光体1の製造のときと同じ材料を用い、アルミシリンダー上に導電層、中間層、電荷発生層と被覆し、さらに表面保護層を被覆し正帯電のOPC感光体2を作成した。表面保護層は以下のよう作成した。平均粒径0.02μmのアンチモン含有酸化スズ微粒子（商品名T-1、三菱マテリアル（株）製）100質量部、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメチシラン（商品名LS-1090、信越化学（株）製）30質量部、9.5%エタノール-5%水溶液300質量部をミリング処理した後、溶液をろ過、エタノール洗浄後、乾燥、120℃、1時間の加熱処理により酸化スズ微粒子の表面処理を行った。この表面処理済の酸化スズ微粒子に下式(6)で示される結着樹脂10



(28)

52



この塗工液を電荷発生層上に浸漬コーティング法で塗布し、メタルライドラップにて500mmW/cm²の光強度で30秒間紫外線照射して、膜厚3μmの保護層を形成し、OPC感光体2を得た。また、直径1.5、20、40、80、100mmのアルミニウムシリンダーを用いて、OPC感光体1と同様の方法で作成したものを用いて、OPC感光体3〜7とする。

(3) トナー作製

結着樹脂は表4に示すものを用いて、以下のように各トナーを作製した。

(3-1) イエロートナーY1の作成

イエロートナーは以下のように作製した。

- ・ポリエステル樹脂 (1) 70質量部
- ・上記混練物 (顔料粒子の含有量30質量%)
- ・ポリエステル樹脂 (1) 86.0質量部
- ・ジエーシャリブチルサルチル酸のアルミニウム化合物 4.0質量部

上記の処方です十分ベンジエミキサーにより予備混合を行い、二軸押出し混練機で温度を120℃に設定し混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1〜2mm程度に粗粉砕し、次いでエアージェット方式による微粉砕機で40μm以下の粒径に微粉砕した。さらに得られた微粉砕物を分級して、粒度分布における重量平均径が8.0μmになるように選択してイエロートナー粒子（分級品）を得、流動性向上、及び帯電特性付与を目的として、Si系化合物で疎水化処理した酸化チタン微粉末をイエロートナー粒子100質量部に1.0質量部外添加し、イエロートナーY1とした。

(3-2) イエロートナーY2〜Y12の作成
顔料の種類及びその添加量を表5に示す、あとは同様にし

54

* ベースト顔料 100質量部

(C. I. ピグメントイエロー180を公知の方法で製造したものである。即ち、ろ過工程前の顔料スラリーから、水のある程度除去し、ただの一度も乾燥工程を経ず、に得た固定分30%質量のベースト顔料（残りの70質量%は水）

上記の原材料を上記の処方ですニードラー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温させる。最高温度（ベースト中の溶媒の沸点により必然的に決定される。この場合は90〜100℃程度）に達した時点で水相中の顔料が、溶媒樹脂相に分配もしくは移行し、これを離した後、さらに30分間加熱乾燥させる。その後、一旦、ミキサー中の顔料を充分に移行させる。その後、一旦、ミキサーを停止させ、熱水を排出した後、さらに130℃まで昇温させ、約30分間加熱乾燥を行い、顔料を分散させる。このように水分を留まり、昇温工程を終了した後、冷却させ、混練物を取り出した。この最終混練物の含水量は0.8質量%程度であった。

* 0.8質量%程度であった。

上記の混練物 (顔料粒子の含有量30質量%)

・ポリエステル樹脂 (1) 70質量部

・上記混練物 (顔料粒子の含有量30質量%)

・ポリエステル樹脂 (1) 86.0質量部

・ジエーシャリブチルサルチル酸のアルミニウム化合物 4.0質量部

・イエロートナーY2〜Y12を作成した。

(3-3) イエロートナーY13〜Y16の作成
イエロートナーY1とほぼ同様に、あとは粉砕分級条件、及び外添加量を変えて、トナー粒度の異なるイエロートナーY13からY16を得た。

(3-4) イエロートナーY17の作成

イエロートナーY1で用いた結着樹脂 (1) のかわりに、結着樹脂 (9) を用いたことを除いて、あとはすべて同様にして、イエロートナーY17を得た。

[0222] それぞれのイエロートナーに用いた材料および物性について表5に示す。

[0223]

[表4]

モノマー組成	炭素 (eq/KOH/g)	T _g (°C)	M _n	M _w
樹脂 (1)	$0.17\text{Hf} \cdot 0.17\text{C} \cdot 0.17\text{V} \cdot 0.17\text{Z} \cdot 0.2\text{Zr} \cdot 0.4\text{Ti}$ テラフルル酸 フマルル酸 トリメリット酸	56	4000	10500
樹脂 (2)	$0.17\text{Hf} \cdot 0.17\text{C} \cdot 0.17\text{V} \cdot 0.17\text{Z} \cdot 0.2\text{Zr} \cdot 0.4\text{Ti}$ フマルル酸 トリメリット酸	59	4500	12500
樹脂 (3)	$0.17\text{Hf} \cdot 0.17\text{C} \cdot 0.17\text{V} \cdot 0.17\text{Z} \cdot 0.2\text{Zr} \cdot 0.4\text{Ti}$ フマルル酸	49	3600	8500
樹脂 (4)	$0.17\text{Hf} \cdot 0.17\text{C} \cdot 0.17\text{V} \cdot 0.17\text{Z} \cdot 0.2\text{Zr} \cdot 0.4\text{Ti}$ テラフルル酸 フマルル酸 トリメリット酸	62	5200	16800
樹脂 (5)	$0.17\text{Hf} \cdot 0.17\text{C} \cdot 0.17\text{V} \cdot 0.17\text{Z} \cdot 0.2\text{Zr} \cdot 0.4\text{Ti}$ テラフルル酸 フマルル酸 トリメリット酸	55.3	5800	22200
樹脂 (6)	$0.17\text{Hf} \cdot 0.17\text{C} \cdot 0.17\text{V} \cdot 0.17\text{Z} \cdot 0.2\text{Zr} \cdot 0.4\text{Ti}$ フマルル酸 トリメリット酸	13.2	8400	105000
樹脂 (7)	$0.17\text{Hf} \cdot 0.17\text{C} \cdot 0.17\text{V} \cdot 0.17\text{Z} \cdot 0.2\text{Zr} \cdot 0.4\text{Ti}$ トリメリット酸 モノ- α -ブチラクリレート モノ- α -ブチラクリレート	13.2	6000	18800
樹脂 (8)	$0.17\text{Hf} \cdot 0.17\text{C} \cdot 0.17\text{V} \cdot 0.17\text{Z} \cdot 0.2\text{Zr} \cdot 0.4\text{Ti}$ テラフルル酸 フマルル酸 トリメリット酸	52	3500	7400
樹脂 (9)	$0.17\text{Hf} \cdot 0.17\text{C} \cdot 0.17\text{V} \cdot 0.17\text{Z} \cdot 0.2\text{Zr} \cdot 0.4\text{Ti}$ テラフルル酸 フマルル酸 トリメリット酸	62	6000	42000
樹脂 (10)	$0.17\text{Hf} \cdot 0.17\text{C} \cdot 0.17\text{V} \cdot 0.17\text{Z} \cdot 0.2\text{Zr} \cdot 0.4\text{Ti}$ テラフルル酸 フマルル酸 トリメリット酸	64	6500	57000
樹脂 (11)	$0.17\text{Hf} \cdot 0.17\text{C} \cdot 0.17\text{V} \cdot 0.17\text{Z} \cdot 0.2\text{Zr} \cdot 0.4\text{Ti}$ テラフルル酸 フマルル酸 トリメリット酸	67	7200	60000

[0224]

[喪5]

(3-5) マゼンタナター-M1~M16の作成
 イエローナター-Y1とほぼ同様にして、すなわち表6に
 記載のマゼンタ顔料の各ベース顔料を用いて、第1の
 混練物を得た後、所望の顔料コンデントになるようにそ
 れぞれ希釈揮発して、重量平均径が7~7.5 μ mのマ
 ゼンタナター-M1~M16を得た。

* (3-6) マゼンタトナー-M17 の作成
マゼンタトナー-M1 で用いた樹脂 (1) のかわりに、樹脂 (9) を用いたものを除いて、あとはすべて同様にして、マゼンタトナー-M17 を得た。
【0225】
【表6】

【表6】

【表6】

[illegible]

名前	色	濃度	単位
#1) PR はC.I. Pigment Red 57		100	g

#1) PR はC.I.Pigment Redを示す
#2) OTB Sは「ターナー-ブーン」を開発

(3-7) シアントナ-C1~C4の作成

50 イエロー・トナリーY1とほぼ同様にして、表7に記載のシ

(31)

59

アン材料の各ペーシート原料を用いて、第1の塗布物を得た後、所望の顔料コンテントになるようにそれぞれ希釈液として、重量平均粒径が6.0〜8.0μmのシアントナー-C1、C2及び外添剤を酸化チタンAからアルミナAに変えてC3、C4を得た。
(3-8) シアントナー-C5〜C7の作成
シアントナー-C1で用いた荷電剤(1)のかわりに、ジータージャリーブチルサルチル酸のクロム化合物、ジータージャリーブチルサルチル酸のジルコニウム化合物、n-オクチルサルチル酸のアルミニウム化合物を用いたこ

* 10

60

*とを除いて、あとはすべて同様にして、シアントナー-C5〜C7を得た。
(3-9) シアントナー-C8〜C14の作成
シアントナー-C1で用いた結着樹脂(1)のかわりに、結着樹脂(2)〜結着樹脂(7)、結着樹脂(9)を用いたことを除いて、あとはすべて同様にして、シアントナー-C8〜C14を得た。
[0226]
[表7]

樹脂	着色剤		活量制御剤		外添剤		トナー選			
	樹脂濃度 (重量部)	※1) 着色剤濃度 (重量部)	※1) 添加量 (重量部)	※2) 活量制御剤濃度 (重量部)	添加量 (重量部)	添加量 (重量部)	添加量 (μm)	酸化度 (℃)		
C1	樹脂 (1)	100	PB 15:3	3.0	DTBSOAl化合物	4.0	酸化チタンA	1.0	8.0	90
C2	樹脂 (1)	100	Al ₂ O ₃ /PZ	5.0	DTBSOAl化合物	4.0	酸化チタンA	1.4	8.0	93
C3	樹脂 (1)	100	PB 15:3	4.0	DTBSOAl化合物	4.0	アルミナA	1.0	7.0	92
C4	樹脂 (1)	100	PB 15:3	5.0	DTBSOAl化合物	4.0	アルミナA	1.0	7.0	96
C5	樹脂 (1)	100	PB 15:3	3.0	DTBSOAl化合物	4.0	酸化チタンA	1.0	8.0	93
C6	樹脂 (1)	100	PB 15:3	3.0	DTBSOAl化合物	4.0	酸化チタンA	1.0	8.0	94
C7	樹脂 (1)	100	PB 15:3	3.0	n-BuSO ₃ Al化合物	4.0	酸化チタンA	1.0	8.0	96
C8	樹脂 (2)	100	PB 15:3	3.0	DTBSOAl化合物	4.0	酸化チタンA	1.0	8.0	93
C9	樹脂 (3)	100	PB 15:3	3.0	DTBSOAl化合物	4.0	酸化チタンA	1.0	8.0	95
C10	樹脂 (4)	100	PB 15:3	3.0	DTBSOAl化合物	4.0	酸化チタンA	1.0	8.0	95
C11	樹脂 (5)	100	PB 15:3	3.0	DTBSOAl化合物	4.0	酸化チタンA	1.0	8.0	92
C12	樹脂 (6)	100	PB 15:3	3.0	DTBSOAl化合物	4.0	酸化チタンA	1.0	8.0	96
C13	樹脂 (7)	100	PB 15:3	3.0	DTBSOAl化合物	4.0	酸化チタンA	1.0	8.0	94
C14	樹脂 (9)	100	PB 15:3	3.0	DTBSOAl化合物	4.0	酸化チタンA	1.0	8.0	115

* 1) PB は C.I. Pigment Blue を示す
* 2) DTBS はジタールブチルサルチル酸、n-Bu は n-オクチルサルチル酸を示す

(3-10) ブラックトナー-Bk1の作成 ※ ※ブラックトナーを以下のようように作成した。

- ・ポリエステル樹脂(9) 100質量部
- ・磁性粒子(4) 85質量部
- ・ジータージャリーブチルサルチル酸のアルミニウム化合物 0.3質量部
- ・アノ系酸化化合物 1.5質量部
- ・低分子量ポリプロピレン 5質量部

上和原材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、二軸押出し機で溶融混練し、あとはイエロートナー-Y1とほぼ同様にして、ブラックトナー-Bk1を得た。なお、用いた磁性粒子及び外添剤の物性を表8〜11に示す。

[0227]

[表8]

★

磁性粒子No.	磁性粒子種類	飽和磁化σ _s		残留磁化σ _r	
		Am ² /kg	μm	Am ² /kg	μm
イ	マグネタイト	80.5	5.3	0.24	
ロ	マグネタイト	47.2	11.3	0.16	
ハ	マグネタイト	60.2	7.6	0.27	
ニ	マグネタイト	95.4	4.7	0.22	
ホ	マグネタイト	105.3	3.8	0.24	
ヘ	マグネタイト	89.3	1.8	0.23	
ト	マグネタイト	83.9	3.2	0.26	
チ	マグネタイト	65.7	22.1	0.15	
リ	マグネタイト	68.3	31.2	0.13	
ス	γ-Fe ₂ O ₃	67.2	0	0.29	

[0228]

[表9]

(32)

61

62

無機顔料体 (A)	無機顔料体 の母体	処理剤の種類	平均一次粒径 (μm)	疎水化度 (%)	BEI比表面積 (m ² /g)
酸化チタンA	酸化チタン	4-tert-ブチルカテコール	0.03	68	130
アルミナA	アルミナ	4-tert-ブチルカテコール	0.005	66	210
シリカA	シリカ	4-tert-ブチルカテコール	0.005	65	230

[0229]

* * [表10]

無機顔料体 (B)	無機顔料体 の母体	平均一次粒径 (μm)
(B)-1	チタ酸スズチタン	1.2
(B)-2	チタ酸スズチタン	5.4
(B)-3	チタ酸スズチタン	3.2
(B)-4	チタ酸スズチタン	0.6
(B)-5	チタ酸スズチタン	0.3
(B)-6	チタ酸バリウム	1.4

[0230]

[表11]

[illegible]

* (1) D T B S 127-6-44-7-1444444

(3-1-1) ブラックトナー-Bk 2 の作成
ポリエステル樹脂 (8)、磁性粒子 (ハ) を使用する
と以外は、ブラックトナー-Bk 1 とほぼ同様にして、ブ
ラックトナー-Bk 6 を得た。

(3-1-4) ブラックトナー-Bk 7 の作成
ポリエステル樹脂 (1)、磁性粒子 (ト) を使用するこ
と以外は、ブラックトナー-Bk 1 とほぼ同様にして、ブ
ラックトナー-Bk 7 を得た。

(3-1-5) ブラックトナー-Bk 8 の作成
ポリエステル樹脂 (7)、磁性粒子 (チ) を使用するこ
と以外は、ブラックトナー-Bk 1 とほぼ同様にして、ブ

(3-1-1) ブラックトナー-Bk 3 の作成
ポリエステル樹脂 (9)、磁性粒子 (ロ) を使用する
と以外は、ブラックトナー-Bk 1 とほぼ同様にして、ブ
ラックトナー-Bk 2 を得た。

(3-1-2) ブラックトナー-Bk 3 ~ Bk 5 の作成
ブラックトナー-Bk 1 で用いた磁性粒子 (イ) のかわり
として、磁性粒子 (ハ) ~ (ホ) を用いたことを除いて、あ
るを得たとすべしと同様にして、ブラックトナー-Bk 3 ~ Bk 5
を得た。

(3-1-3) ブラックトナー-Bk 6 の作成
ポリエステル樹脂 (10)、磁性粒子 (ニ) を使用するこ
と以外は、ブラックトナー-Bk 1 とほぼ同様にして、ブ
ラックトナー-Bk 3 を得た。

ラクトナー-Bk 8を得た。

(3-16) プラクトナー-Bk 9の作成

ポリオキシエステル樹脂(11)、磁性粒子(9)を使用する
こと以外は、プラクトナー-Bk 1とは同様にして、
プラクトナー-Bk 9を得た。

(3-17) プラクトナー-Bk 10の作成

ポリオキシエステル樹脂(9)、磁性粒子(又)を使用するこ
と以外は、プラクトナー-Bk 1とは同様にして、プ
ラクトナー-Bk 10を得た。

(3-18) プラクトナー-Bk 11の作成

磁性粒子(1)を6.0質量部添加すること以外は、プラ
ク ト ナー - B k 1 と は 同 様 に し て 、 プ ラ ク ト ナー - B k 1 1 を得た。

(3-19) プラクトナー-Bk 12の作成

磁性粒子(1)を10.0質量部添加すること以外は、プ
ラ ク ト ナー - B k 1 と は 同 様 に し て 、 プ ラ ク ト ナー - B k 1 2 を得た。

(3-20) プラクトナー-Bk 13の作成

ジエタージン・ベンジル・アクリル酸のアミンウラム化合
物5.0質量部を添加すること以外は、プラクトナー
Bk 1とは同様にして、プラクトナー-Bk 13を得
た。

(3-21) プラクトナー-Bk 14の作成

材料名	芯材層	表層材料種別	表層材料厚さA (mm)	コート量 (%)	50℃積層平均膨張率 (%)
主材料A	FR-4	FR-4	0.2	0	40
主材料B	FR-4	FR-4	0.2	0	9
主材料C	FR-4	FR-4	0.2	0	15
主材料D	FR-4	FR-4	0.1	0	60
主材料E	FR-4	FR-4	0.05	0	82
主材料F	FR-4	FR-4	0.2	40	40
主材料G	FR-4	FR-4	0.35	40	40

試料材和種 A: 含窒素炭化¹⁾リグ²⁾剤とシクロ³⁾樹脂とが反応することにより
生成された変性シクロ⁴⁾樹脂
試料材和種 B: スリ⁵⁾樹脂と⁶⁾共重合体重量比 85: 15

【＜実施例１＞ブラックマトリ・パターンには、上述の直径1.5、2.0、6.0、8.0、10.0mmの開口加工を施した負荷電のa-Si感光体2と同様に作成した負荷電のa-Si感光体（2〜6、7）を格納し、ガラスステージ上には直径1.5、2.0、6.0、8.0、10.0mmの開口加工を施した負荷電のa-Si感光体（1）と同様に作成した負荷電のP-C感光体（3、4、6、7）を格納した。上記要部の形態図（1、3、4、6、7）を参照せよ。図1は、露光装置と被写体との位置関係を有する、露光、露光像、露光像の複写、クリーニング、除電を備えた4台のフルカラーの面像を製作できる実験装置で面像の印値をおこなった。

【0234】第1の像形成ユニットにはイエロートナールを、第2の像形成ユニットにはマゼンタトナールを、第3の像形成ユニットにはシアントナールを、第4の像形成ユ

*磁性粒子(イ)を120質量部添加すること以外は、ラックトナー-Bk1とほぼ同様に、ラックトナー-Bk1を得た。

(3-22) ラックトナー-Bk15の作成

磁性粒子(イ)を130質量部添加すること、ジエターシャリーアルサルチル酸のアルキル化合物を添加しないこと以外は、ラックトナー-Bk1とほぼ同様に、ラックトナー-Bk15を得た。

(4) キャリアおよび現像剤の作成

芯剤に $Mn-Mg-Fe$ 系フェライト用、含窒素シリコンカップリング剤とシリコン樹脂生成された変性シリコン樹脂を約0.2質量%コーティングし二成分現像剤用キャリア(キャリア1)を作成した。このキャリア1の50%体積平均粒径は $4.0\mu m$ であった。

[0231] 次に芯剤種、コート剤、粒径を変更して、キャリア2〜4を作成した。製法、キャリアの粒径等を表12に示す。

[0232] 上記で得られたカラートナー5質量部に対して上記キャリアを総量100質量部になるように混合し二成分現像剤とする。

[0233]

[表12]

ニットに磁性ブラックトナーをそれぞれ配置した。感
光体の周速（プロセススピード）は200mm/s、感
光体の表面面速度は現像領域で350Vに設定し、感光
ドラムと現像スリーブの距離は400 μ m、現像スリ
ブは感光ドラムの2倍の速度で回転するようにした。画
像形成にはメーザー露光を採用した。

【0235】トナーは、イエロートナーはY1、マゼン
ダトナーをM1、シアントナーをC1、ブラックトナ
ーをBk1とそれぞれ用いた。キャリアはキャリア1を用
いた。

【0236】なお画像評価には、ブラックトナーのみを
現像した場合の画像濃度、イエロートナーのみを現像し
た場合の画像濃度、4色現像した場合のイエロー部分の
画像濃度について調べた。結果を表13に示す。

【表13】

(35)

67

露光体直径 (mm)	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
BKベタ露光	1.12	1.16	1.25	1.27	1.27	1.27	1.30	1.30	1.30	1.30
イエロー-黒色(黄色)	1.57	1.59	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61
イエロー-黒色(青色)	1.59	1.59	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
備考	電圧が十分に取れず、ばね抜け発生									

直径15mmの露光体を用いた場合は、a-Si感光体の表面電位350Vを得ることができず、高濃度の画像を得ることができなかった。そのため、感光体の周速を10mm/sまで下げ同一電位での画出しを行ったが、その場合においても十分な画像を得ることができなかった。

【0238】直径10mmの感光体を用いた場合、単色の濃度は十分に得られたが、4色で画出しを行った場合、第1の画像形成ユニットで生成した画像の濃度の低下が見られた。これは感光体の径が大きくなったことにより、転写材上のトナーが感光体上に再転写した

表面電位 (V)	-250	-300	-400	-450	-500
画像濃度	1.08	1.13	1.28	1.38	1.42
ドラムゴースト	0.05	0.07	0.08	0.10	0.20

表面電位の絶対値が300Vより小さい場合、画像濃度が低くなった。また450Vより大きい場合、反射濃度0.3画像の濃度のばらつきが悪くなり、またドラムゴーストが大きくなった。

【0240】同様に実験例1で用いた直径60mmのO ※

表面電位 (V)	-450	-500	-550	-600	-650	-700	-750	-800	-850
画像濃度	1.21	1.33	1.49	1.65	1.79	1.93	2.07	2.21	2.35
ドラムゴースト	0.04	0.07	0.08	0.10	0.12	0.12	0.22	0.22	0.22

＜実験例3＞実験例1で用いた実験装置及び直径60mmのa-Si感光体2を用い、感光体と現像スリーブの最小間隔 (SDギャップ) の依存性について評価を行った。SDギャップは第1、第2、第3の像形成ユニットは、300～900μmまで変化させ、第4の像形成ユニットは、80～530μmまで変化させ、画像面積比7%の黄色及び黒色原稿を1枚画出した時の、感光体の融着と濃度を調べた。結果を表16に示す。

SDギャップ (μm)	80	150	200	250	300	400	500	600	700	800
黄色原稿	1.07	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
黒色原稿	1.07	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
10枚後のドラム電位	1.07	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
10枚後のドラム電位	1.07	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04

a-Si感光体においてSDギャップが350μmより小さい場合、ドラム融着が発生した。また800μmより大きい場合画像濃度を十分に得られなかった。

【0242】同様にOPC感光体1について行った場合と同様に350～800μmの条件下で良好な画像が得られた。

＜実験例4＞実験例1で用いた実験装置及び直径60mmのOPC感光体1とa-Si感光体2を用いたスリーブ

68

スリーブ周速比	1.05	1.1	2.0	4.0	5.0
初期画像濃度Y	1.3	1.55	1.62	1.63	1.65
初期画像濃度Bk	1.02	1.25	1.40	1.47	1.5
5万枚後の画像濃度Y	1.29	1.53	1.58	1.55	1.32
5万枚後の画像濃度Bk	1.11	1.37	1.44	1.35	1.21
5万枚後のドラム上カブリ	0.2	0.2	0.5	2	5
5万枚後のドラム上カブリ	0.8	1.3	1.5	3.1	6.8

スリーブ周速比が1.1より小さい場合、初期画像から低下が見られた。スリーブ周速比が4.0より大きい場合、5万枚画後において濃度低下が起きた。

【0244】またカブリが発生して良好な画像が得られなかった。

＜実験例5＞実験例1で用いた実験装置及び直径60mmのOPC感光体1とa-Si感光体2を用い、トナーの融着について評価を行った。イ

エレクトナー-Y1、Y13～16とブラックトナー-Bkと1～4を用いた。結果を表18、19に示す。

トナー	Y15	Y13	Y1	Y14	Y16
正量平均径 (μm)	3.8	4.5	8.0	9.5	11.0
形状	X	O	O	OΔ	X
備考	カブリ多	耐光性良	成丹		微小ドット再現性悪い

＜実験例6＞実験例1で用いた実験装置及び直径60mmのOPC感光体1を用い、トナーの融着について評価を行った。結果を表20に示す。

トナー	Y15	Y13	Y1	Y14	Y16
正量平均径 (μm)	3.8	4.5	8.0	9.5	11.5
形状	X	O	O	O	X
備考	カブリ多	耐光性良	成丹		微小ドット再現性悪い

＜実験例7＞実験例1で用いた実験装置及び直径60mmのOPC感光体1を用い、トナーの融着について評価を行った。結果を表21に示す。

トナー	Y15	Y13	Y1	Y14	Y16
正量平均径 (μm)	3.8	4.5	8.0	9.5	11.5
形状	X	O	O	O	X
備考	カブリ多	耐光性良	成丹		微小ドット再現性悪い

＜実験例8＞実験例1で用いた実験装置及び直径60mmのOPC感光体1を用い、トナーの融着について評価を行った。結果を表22に示す。

トナー	Y15	Y13	Y1	Y14	Y16
正量平均径 (μm)	3.8	4.5	8.0	9.5	11.5
形状	X	O	O	O	X
備考	カブリ多	耐光性良	成丹		微小ドット再現性悪い

(36)

69

スリーブ周速比	1.05	1.1	2.0	4.0	5.0
初期画像濃度Y	1.3	1.55	1.62	1.63	1.65
初期画像濃度Bk	1.02	1.25	1.40	1.47	1.5
5万枚後の画像濃度Y	1.29	1.53	1.58	1.55	1.32
5万枚後の画像濃度Bk	1.11	1.37	1.44	1.35	1.21
5万枚後のドラム上カブリ	0.2	0.2	0.5	2	5
5万枚後のドラム上カブリ	0.8	1.3	1.5	3.1	6.8

＜実験例9＞実験例1で用いた実験装置及び直径60mmのOPC感光体1とa-Si感光体2を用い、トナーの融着について評価を行った。結果を表23に示す。

＜実験例10＞実験例1で用いた実験装置及び直径60mmのOPC感光体1とa-Si感光体2を用い、トナーの融着について評価を行った。結果を表24に示す。

トナー	Y15	Y13	Y1	Y14	Y16
正量平均径 (μm)	3.8	4.5	8.0	9.5	11.0
形状	X	O	O	OΔ	X
備考	カブリ多	耐光性良	成丹		微小ドット再現性悪い

【0246】

トナー	Y15	Y13	Y1	Y14	Y16
正量平均径 (μm)	3.8	4.5	8.0	9.5	11.5
形状	X	O	O	O	X
備考	カブリ多	耐光性良	成丹		微小ドット再現性悪い

＜実験例11＞実験例1で用いた実験装置及び直径60mmのOPC感光体1を用い、トナーの融着について評価を行った。結果を表25に示す。

トナー	Y15	Y13	Y1	Y14	Y16
正量平均径 (μm)	3.8	4.5	8.0	9.5	11.5
形状	X	O	O	O	X
備考	カブリ多	耐光性良	成丹		微小ドット再現性悪い

＜実験例12＞実験例1で用いた実験装置及び直径60mmのOPC感光体1を用い、トナーの融着について評価を行った。結果を表26に示す。

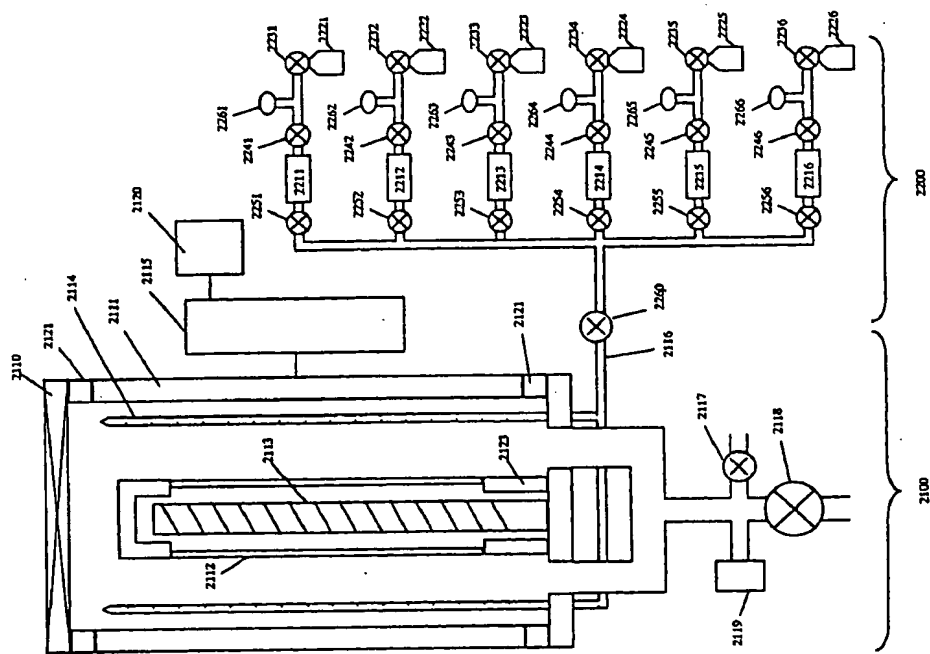
トナー	Y15	Y13	Y1	Y14	Y16
正量平均径 (μm)	3.8	4.5	8.0	9.5	11.5
形状	X	O	O	O	X
備考	カブリ多	耐光性良	成丹		微小ドット再現性悪い

＜実験例13＞実験例1で用いた実験装置及び直径60mmのOPC感光体1を用い、トナーの融着について評価を行った。結果を表27に示す。

トナー	Y15	Y13	Y1	Y14	Y16
正量平均径 (μm)	3.8	4.5	8.0	9.5	11.5
形状	X	O	O	O	X
備考	カブリ多	耐光性良	成丹		微小ドット再現性悪い

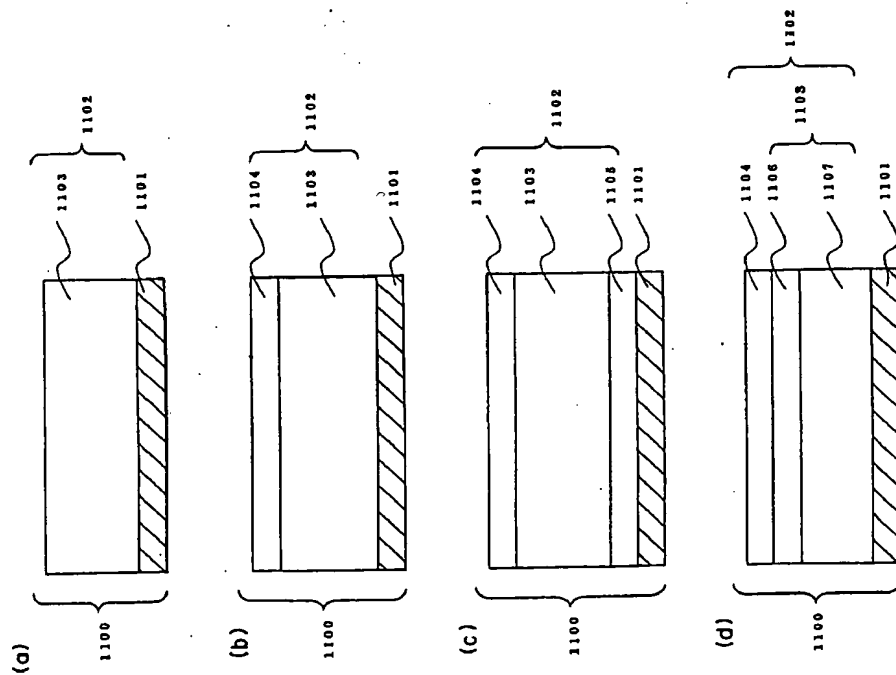
(42)

【図 3】



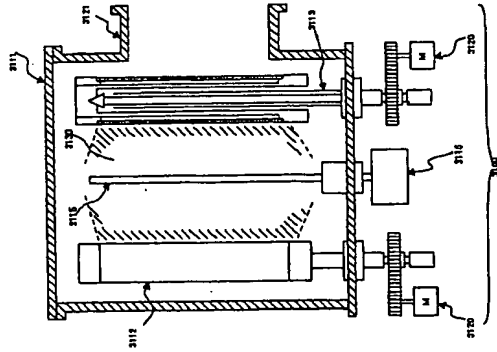
(41)

【図 2】



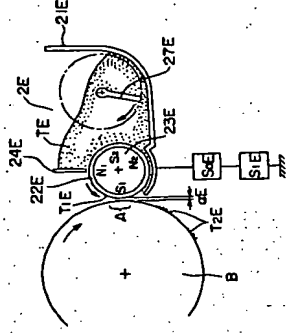
(43)

【图4】

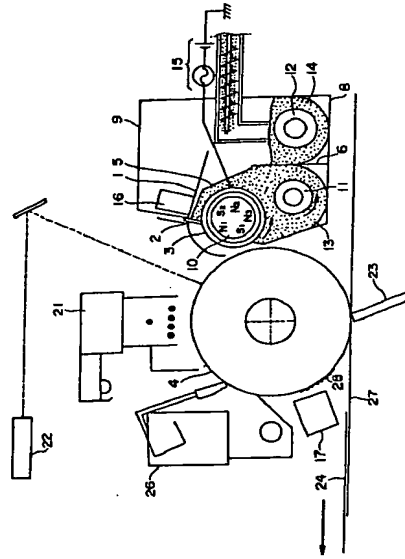


(44)

【9】



【5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.	鑑別記号	F I	フーニ' (参考)
G O 3 G	5 / 08	G O 3 G	5 / 08
	9 / 083		9 / 10
	9 / 087		15 / 08
	9 / 09		
	9 / 10		5 0 3 A
	15 / 08		5 0 6 A
			5 0 7 H
			1 0 1
			3 6 1
			3 3 1
(72) 発明者	近藤 勝己	(72) 発明者	御厨 裕司
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
	キヤ		キヤ
	ノン株式会社内		ノン株式会社内
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	近藤 勝己		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	神林 誠		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		
	キヤ		
	ノン株式会社内		
(72) 発明者	上滝 隆是		
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号		